

# PCT

## REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference  
(if desired) (12 characters maximum)

K-230Kanpe

### Box No. I TITLE OF INVENTION

POLYORTHIOESTER AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

### Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Kansai Paint Co., Ltd.  
33-1, Kanzaki-cho, Amagasaki-shi,  
HYOGO 661-8555 JAPAN

☐ This person is also inventor.

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant  
for the purposes of:

☐ all designated  
States

☒ all designated States except  
the United States of America

☐ the United States  
of America only

☐ the States indicated in  
the Supplemental Box

### Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Hisashi ISAKA  
24-18, Nurumizunishi 2-chome, Atsugi-shi,  
KANAGAWA 243-0039 JAPAN

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box  
is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant  
for the purposes of:

☐ all designated  
States

☐ all designated States except  
the United States of America

☒ the United States  
of America only

☐ the States indicated in  
the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

### Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf  
of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒ agent

☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

(6078) Heikichi ODAJIMA, patent attorney  
(6314) Hideo FUKAURA, patent attorney  
(7421) Yoji ESUMI, patent attorney  
Odajima Patent Office, Nippon Jitensha Bldg., 9-15  
Akasaka 1-chome, Minato-ku, TOKYO 107-0052 JAPAN

Telephone No.

03-3585-2256

Facsimile No.

81-3-3582-3521

Teleprinter No.

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

\_\_\_\_\_

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
<i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request</i>	
<p>Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</p> <p><b>Hiroyuki HONMA</b>  <b>Kansai Paint Co., Ltd. Hiratsuka-ryo,</b>  <b>13-2, Higashiyawata 4-chome, Hiratsuka-shi,</b>  <b>KANAGAWA 254-0016 JAPAN</b></p>	<p>This person is:</p> <p><input type="checkbox"/> applicant only</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)</p>
State (that is, country) of nationality: <b>JAPAN</b>	State (that is, country) of residence: <b>JAPAN</b>
<p>This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box</p>	
<p>Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</p> <p><b>Yoshizumi MATSUNO</b>  <b>348-9, Shimo-otsuki, Hadano-shi,</b>  <b>KANAGAWA 257-0004 JAPAN</b></p>	<p>This person is:</p> <p><input type="checkbox"/> applicant only</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)</p>
State (that is, country) of nationality: <b>JAPAN</b>	State (that is, country) of residence: <b>JAPAN</b>
<p>This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box</p>	
<p>Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</p> <p><b>Haruhiko AIDA</b>  <b>16-4, Higashinakahara 2-chome, Hiratsuka-shi,</b>  <b>KANAGAWA 254-0077 JAPAN</b></p>	<p>This person is:</p> <p><input type="checkbox"/> applicant only</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)</p>
State (that is, country) of nationality: <b>JAPAN</b>	State (that is, country) of residence: <b>JAPAN</b>
<p>This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box</p>	
<p>Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</p>	<p>This person is:</p> <p><input type="checkbox"/> applicant only</p> <p><input type="checkbox"/> applicant and inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)</p>
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
<p>This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box</p>	
<p><input type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.</p>	



**Box No.V DESIGNATION OF STATES**

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

**Regional Patent**

- ☐ **AP ARIPO Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ **EA Eurasian Patent:** AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP European Patent:** ~~AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT~~
- ☐ **OA OAPI Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

**National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):**

- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AE United Arab Emirates                  | <input type="checkbox"/> LR Liberia                                   |
| <input type="checkbox"/> AL Albania                               | <input type="checkbox"/> LS Lesotho                                   |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia                               | <input type="checkbox"/> LT Lithuania                                 |
| <input type="checkbox"/> AT Austria                               | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg                                |
| <input type="checkbox"/> AU Australia                             | <input type="checkbox"/> LV Latvia                                    |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan                            | <input type="checkbox"/> MA Morocco                                   |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina                | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova                       |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados                              | <input type="checkbox"/> MG Madagascar                                |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria                              | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil                                |   |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus                               | <input type="checkbox"/> MN Mongolia                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada                     | <input type="checkbox"/> MW Malawi                                    |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein  | <input type="checkbox"/> MX Mexico                                    |
| <input type="checkbox"/> CN China                                 | <input type="checkbox"/> NO Norway                                    |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica                            | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand                               |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba                                  | <input type="checkbox"/> PL Poland                                    |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic                        | <input type="checkbox"/> PT Portugal                                  |
| <input type="checkbox"/> DE Germany                               | <input type="checkbox"/> RO Romania                                   |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark                               | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation                        |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica                              | <input type="checkbox"/> SD Sudan                                     |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia                               | <input type="checkbox"/> SE Sweden                                    |
| <input type="checkbox"/> ES Spain                                 | <input type="checkbox"/> SG Singapore                                 |
| <input type="checkbox"/> FI Finland                               | <input type="checkbox"/> SI Slovenia                                  |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom                        | <input type="checkbox"/> SK Slovakia                                  |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada                               | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone                              |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia                               | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan                                |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana                                 | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan                              |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia                                | <input type="checkbox"/> TR Turkey                                    |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia                               | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago                       |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary                               | <input type="checkbox"/> TZ United Republic of Tanzania               |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia                             | <input type="checkbox"/> UA Ukraine                                   |
| <input type="checkbox"/> IL Israel                                | <input type="checkbox"/> UG Uganda                                    |
| <input type="checkbox"/> IN India                                 | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America       |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland                               |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan                      | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan                                |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya                                 | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam                                  |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan                            | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia                                |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | <input type="checkbox"/> ZA South Africa                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea          | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe                                  |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan                            |   |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia                           |   |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka                             |   |

Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☐   
 ☐

**Precautionary Designation Statement:** In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)



<b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>					<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.	
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:				
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office		
item (1) 17. 09. 99	Pat. Application No. 263820/99	Japan				
item (2) 22. 10. 99	Pat. Application No. 300894/99	Japan				
item (3) 29. 11. 99	Pat. Application No. 337837/99	Japan				
<input checked="" type="checkbox"/> The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): <b>(1), (2), (3)</b>						
<small>* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.</small>						
<b>Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY</b>						
<b>Choice of International Searching Authority (ISA)</b> <small>(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):</small> <b>ISA / JP</b>			<b>Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):</b> Date (day/month/year)      Number      Country (or regional Office)			
<b>Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING</b>						
This international application contains the following number of sheets: request : <b>4</b> description (excluding sequence listing part) : <b>48</b> claims : <b>7</b> abstract : <b>1</b> drawings : <b>0</b> sequence listing part of description : <b>0</b> Total number of sheets : <b>60</b>		This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet      5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): <input checked="" type="checkbox"/> patent revenue stamps      6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): <input checked="" type="checkbox"/> certificate of payment of fee      7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 2. <input checked="" type="checkbox"/> separate signed power of attorney      8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney      9. <input type="checkbox"/> other (specify): 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature				
<b>Figure of the drawings which should accompany the abstract:</b>		<b>Language of filing of the international application:</b> <b>Japanese</b>				
<b>Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT</b>						
<small>Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).</small>						
<b>(6078) Heikichi ODAJIMA</b> <b>patent attorney</b>		<b>(6314) Hideo FUKAURA</b> <b>patent attorney</b>				
<b>(7421) Yoji ESUMI</b> <b>patent attorney</b>						

For receiving Office use only		2. Drawings:  <input type="checkbox"/> received:  <input type="checkbox"/> not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:		
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): <b>ISA / JP</b>	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.	

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:	For International Bureau use only
---	-----------------------------------

\_\_\_\_\_

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 K-230 Kanpe	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/06220	国際出願日 (日.月.年) 12.09.00	優先日 (日.月.年) 17.09.99
出願人(氏名又は名称) 関西ペイント株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☒ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## 第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1-10, 15-30 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、  
請求項 1 は、係る化合物の化学構造を具体的に把握できるほどに明確に記載されているとは認められない。そして、請求項 1 を引用している請求項 2-10, 15-30 に記載されている化合物、及び該化合物を含有する組成物についても同様の理由から明確なものとは認められない。
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

## 第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

---

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int CL.<sup>7</sup> C07D317/34, C07D319/06, C09D11/10, C09D167/00, C09J167/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int CL.<sup>7</sup> C07D317/00-72, C07D319/00-24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Narain, R. P. & Kaur, A. J., Indian J. Chem., 17B (1979), 189-191	11-14
A	WO, 91/3510, A1 (PHARMACEUTICAL DELIVERY SYSTEMS, INC.) 21. 3月. 1991 (21. 03. 91) &US, 5030457, A &JP, 5-502465, A	11-14
A	EP, 866065, A1 (HUELS AKTIENGESellschaft) 23. 9月. 1998 (23. 09. 98) &DE, 19711758, A &JP, 10-306090, A &US, 5932747, A	11-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 12. 00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大宅 郁治

4P

9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

\_\_\_\_\_

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP, 2000-144040, A (関西ペイント株式会社) 25. 5月. 2000 (25. 05. 00) ファミリーなし	11-14

\_\_\_\_\_

44

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 12 OCT 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 K-230Kanpe	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/06220	国際出願日 (日.月.年) 12.09.00	優先日 (日.月.年) 17.09.99
国際特許分類(IPC) Int CL. C07D317/34, C07D319/06, C09D11/10, C09D167/00, C09J167/00		
出願人(氏名又は名称) 関西ペイント株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。  <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>          </u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。  I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input checked="" type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 22.03.01	国際予備審査報告を作成した日 25.09.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 高岡 裕美 印	4P 9737
電話番号 03-3581-1101 内線 3492		

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

---

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- |                                     |   |       |        |                      |
|-------------------------------------|---|-------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



1. 次に、当該請求の範囲に記載されている発明の新規性、進歩性又は産業上の利用可能性につき、次の理由により審査しない。

- ☒ 請求の範囲 1-10, 15-30

☐ この国際出願又は請求の範囲は、国際予備審査をすることを要しない  
次の事項を内容としている（具体的に記載すること）。

- ☒ 明細書、請求の範囲若しくは図面（次に示す部分）又は請求の範囲 1-10, 15-30 の記載が、不明確であるため、見解を示すことができない（具体的に記載すること）。

請求項 1 は、生成物であるポリオルトエステルの化学構造に関する記載は (a) ～ (c) を反応させることしかなく、このような記載では、要素 (a) ～ (c) が如何なる部位で結合しているか等、ポリオルトエステルの化学構造を具体的に把握するために必要な情報が十分に開示されているものとは認められない。

そして、請求項 1 を引用している請求項 2 - 10, 15 - 30 に記載されている化合物、及び該化合物を含有する組成物についても同様の理由から明確なものとは認められない。

- ☐ 全部の請求の範囲又は請求の範囲 \_\_\_\_\_ が、明細書による十分な裏付けを欠くため、見解を示すことができない。

- ☒ 請求の範囲 1-10, 15-30 について、国際調査報告が作成されていない。

2. ヌクレオチド又はアミノ酸の配列表が実施細則の附属書C（塩基配列又はアミノ酸配列を含む明細書等の作成のためのガイドライン）に定める基準を満たしていないので、有効な国際予備審査をすることができない。

- ☐ フレキシブルディスクによる配列表が提出されていない又は所定の基準を満たしていない。



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

11-14

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲

11-14

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

11-14

有

請求の範囲

無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

国際調査報告で引用した如何なる文献にも、この出願の請求の範囲11-12に係る化合物、及び、請求の範囲13-14に係るような要素(a)~(c)を反応させることによるポリオルトエステルの製造方法は記載されておらず、また当業者がこれを自明に導き出せるような示唆も見当たらない。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06220

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07D317/34, C07D319/06, C09D11/10, C09D167/00, C09J167/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07D317/00-72, C07D319/00-24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN) , REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Narain, R. P. & Kaur, A. J., Indian J. Chem., 17B(1979), 189-191	11-14
A	WO, 91/3510, A1 (PHARMACEUTICAL DELIVERY SYSTEMS, INC.), 21 March, 1991 (21.03.91) & US, 5030457, A & JP, 5-502465, A	11-14
A	EP, 866065, A1 (HUELS AKTIENGESELLSCHAFT), 23 September, 1998 (23.09.98) & DE, 19711758, A & JP, 10-306090, A & US, 5932747, A	11-14
PA	JP, 2000-144040, A (KANSAI PAINT CO., LTD.), 25 May, 2000 (25.05.00) (Family: none)	11-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 December, 2000 (05.12.00)Date of mailing of the international search report  
19 December, 2000 (19.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06220

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: 1-10,15-30  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
Claim 1 is not considered to contain a clear statement so that a definite chemical structure of the claimed compound can be understood. For the same reason, it is not considered that the compounds and compositions containing that compound which are disclosed in claims 2-10 and 15-30, in which claim 1 is referred to, are clear.
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest** ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference K-230Kampe	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06220	International filing date (day/month/year) 12 September 2000 (12.09.00)	Priority date (day/month/year) 17 September 1999 (17.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07D 317/34, 319/06, C09D 11/10, 167/00, C09J 167/00		
Applicant KANSAI PAINT CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 22 March 2001 (22.03.01)	Date of completion of this report 25 September 2001 (25.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



**I. Basis of the report****1. With regard to the elements of the international application:\***

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

**2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.**

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

**3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:**

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

**4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:**

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

**5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\***

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



## III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

- ☐ the entire international application.
- ☒ claims Nos. 1-10,15-30

because:

- ☐ the said international application, or the said claims Nos. \_\_\_\_\_  
relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

- ☒ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. 1-10,15-30  
are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

The description concerning the chemical structure of a produced polyorthoester in claim 1 simply refers to the reaction of compounds (a), (b) and (c), and this description cannot be considered to sufficiently disclose the necessary information for particularly identifying the chemical structure of the polyorthoester such as what regions the compounds (a), (b) and (c) are combined at.

The compound and the composition containing said compound described in claims 2-10 and 15-30 that quote claim 1 cannot be considered to be clear either for the same reason.

- ☐ the claims, or said claims Nos. \_\_\_\_\_ are so inadequately supported  
by the description that no meaningful opinion could be formed.

- ☒ no international search report has been established for said claims Nos. 1-10,15-30

2. A meaningful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions:

- ☐ the written form has not been furnished or does not comply with the standard.
- ☐ the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06220

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	11-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	11-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	11-14	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

None of the documents cited in the ISR (A) describes (1) the compound described in claims 11 and 12 of the present application or (2) the method of producing a polyorthoester by letting compounds (a), (b) and (c) react with each other, described in claims 13 and 14, or (B) suggests anything to allow a person skilled in the art to derive the same obviously.





P.B.5818 - Patentlaan 2  
2280 HV Rijswijk (ZH)  
☎ +31 70 340 2040  
TX 31651 epo nl  
FAX +31 70 340 3016

Europäisches  
Patentamt

Zweigstelle  
in Den Haag  
Recherchen-  
abteilung

European  
Patent Office

Branch at  
The Hague  
Search  
division

Offic européen  
d s br vets

Département à  
La Haye  
Division de la  
recherche

Albrecht, Thomas, Dr.  
Kraus & Weisert,  
Thomas-Wimmer-Ring 15  
80539 München  
ALLEMAGNE

EINGEGANGEN

09. Dez. 2002

Patentanwälte  
KRAUS & WEISERT

Datum/Date

09.12.02

Zeichen/Ref./Réf.

12243EP/eg

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°.

00957113.4-2117-JP0006220

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Propriétaire/Titulaire

KANSAI PAINT CO., LTD.

## COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

The following specifications given by the applicant have been approved by the Search Division:

☒ abstract

☒ title

☐ The abstract was modified by the Search Division and the definitive text is attached to this communication.

The following figure will be published together with the abstract: NONE

SN 10/ 088 265

## REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.







European Patent  
Office

**SUPPLEMENTARY  
PARTIAL EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number

which under Rule 45 of the European Patent Convention shall be considered, for the purposes of subsequent proceedings, as the European search report

EP 00 95 7113

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; RN 8001962, 25 January 1999 (1999-01-25) XP002219980 & CHEN ET AL.: TETRAHEDRON, vol. 54, no. 31, 1998, pages 9067-9078, ---	1-11	C07D317/34 C07D319/06 C09D167/00 C09J167/00
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; DN - 114:62063, XP002219981 * abstract; example 391 * & HOUGHTON, ROY P.; DUNLOP, JANE E.: "Enhanced reactivity of chelating ortho esters and dithio ortho esters" SYNTHETIC COMMUNICATIONS , vol. 20, no. 16, 1990, pages 2387-23400, --- -/--	1-11	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)  C07D
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
<b>INCOMPLETE SEARCH</b>			
The Search Division considers that the present application, or some or all of its claims, does/do not comply with the EPC to such an extent that a meaningful search into the state of the art cannot be carried out, or can only be carried out partially, for the following claims: Claims searched completely :  Claims searched incompletely :  Claims not searched :  Reason for the limitation of the search: see sheet C			
Place of search <b>MUNICH</b>		Date of completion of the search <b>8 November 2002</b>	Examiner <b>Grassi, D</b>
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons ..... & : member of the same patent family, corresponding document			

2  
EPO FORM 1503 03.92 (P04C20)

\_\_\_\_\_

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; RN 5171287, 1992 XP002219982 * abstract * & ODINOKOV ET AL.: J. ORG. CHEM. USSR (ENGL. TRANSL.), vol. 16, 1980, pages 453-463, ----	1-11	
X	US 3,514 428 A (WOOD LOUIS L) 26 May 1970 (1970-05-26) * examples V, XXIV * ----	1-11	
X	US 4 101 323 A (BUHR GERHARD ET AL) 18 July 1978 (1978-07-18) * column 5, line 16-58 * ----	1-11	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
X	US 3 515 694 A (WOOD LOUIS L) 2 June 1970 (1970-06-02) * examples IV, V, XXIV * -----	1-11	





Claim(s) searched completely:  
11-14

Claim(s) searched incompletely:  
1-10,15-30

Reason for the limitation of the search:

Present claims 1-10 relate to compounds defined in terms of a process of manufacture without any reference to their structure.

The use of process parameters in the present context is considered to lead to a lack of clarity within the meaning of Article 84 EPC. In the absence of structural features it is impossible to compare the claimed compounds with what is set out in the prior art. The lack of clarity is such as to render a meaningful complete search impossible. Consequently, the search has been restricted to the subject-matter of the claims 11-14.



**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT  
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 00 95 7113

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

08-11-2002

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3514428	A	26-05-1970	NONE	
<hr/>				
US 4101323	A	18-07-1978	CH 621416 A5	30-01-1981
			AU 507618 B2	21-02-1980
			AU 1243176 A	06-10-1977
			BE 839974 A1	24-09-1976
			BR 7601873 A	28-09-1976
			CA 1093368 A1	13-01-1981
			DE 2610842 A1	30-09-1976
			DK 136476 A ,B,	28-09-1976
			ES 446435 A1	16-03-1978
			FR 2305757 A1	22-10-1976
			GB 1548757 A	18-07-1979
			IE 43574 B1	08-04-1981
			IT 1057380 B	10-03-1982
			JP 1297586 C	20-01-1986
			JP 51120714 A	22-10-1976
			JP 60020738 B	23-05-1985
			NL 7603032 A ,B,	29-09-1976
			SE 412128 B	18-02-1980
			SE 7602345 A	28-09-1976
			ZA 7601861 A	30-03-1977
<hr/>				
US 3515694	A	02-06-1970	NONE	
<hr/>				



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/21611 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 317/34, 319/06, C09D 11/10, 167/00, C09J 167/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06220
- (22) 国際出願日: 2000 年 9 月 12 日 (12.09.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平 11/263820 1999 年 9 月 17 日 (17.09.1999) JP  
特願平 11/300894 1999 年 10 月 22 日 (22.10.1999) JP  
特願平 11/337837 1999 年 11 月 29 日 (29.11.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒661-8555 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 井坂尚志 (ISAKA, Hisashi) [JP/JP]; 〒243-0039 神奈川県厚木市温水西2丁目24番18号 Kanagawa (JP). 本間裕之 (HONMA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡4丁目13番2号 関西ペイント株式会社 平塚寮 Kanagawa (JP). 松野吉純 (MATSUNO, Yoshizumi) [JP/JP]; 〒257-0004 神奈川県秦野市下大槻348番地9 Kanagawa (JP). 会田陽彦 (AIDA, Haruhiko) [JP/JP]; 〒254-0077 神奈川県平塚市東中原2丁目16番4 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 小田島平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYORTHOESTER AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリオルトエステル及びそれを含有する硬化性組成物

(57) Abstract: A novel polyorthoester which is obtained by reacting (a) an orthoester such as methyl orthoformate, ethyl orthoformate, methyl orthoacetate, or ethyl orthoacetate, (b) at least one glycol compound selected among  $\alpha$ -glycols and  $\beta$ -glycols, and (c) a polyhydroxy compound other than the compound (b), which has a high degree of freedom of molecular design and a low viscosity, and the molecular weight of which can be easily regulated; and a curable composition containing the polyorthoester.

(57) 要約:

本発明は、(a) オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル又はオルト酢酸エチルなどのオルトエステル、(b)  $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び(c) 1分子中に2個以上の水酸基を有する上記(b)以外の水酸基含有化合物を反応させてなる、分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易で新規なポリオルトエステル、並びに該ポリオルトエステルを含有する硬化性組成物に関する。

WO 01/21611 A1



## 明 細 書

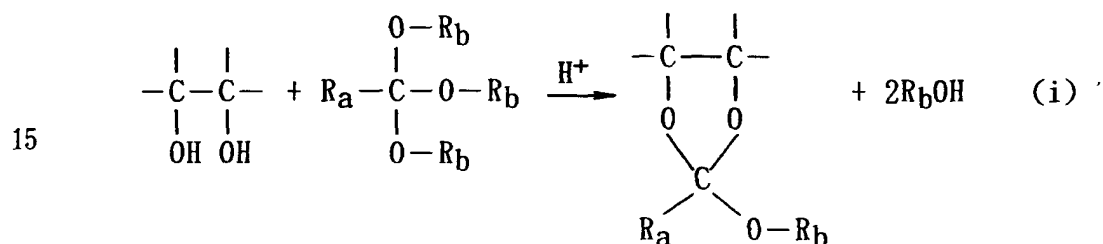
## ポリオルトエステル及びそれを含有する硬化性組成物

## 技術分野

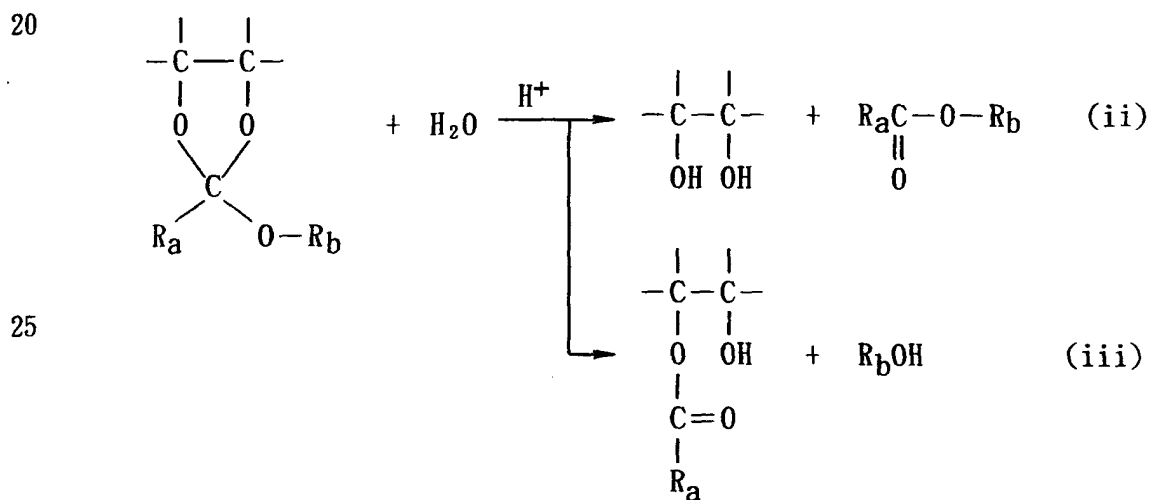
本発明は、ポリオルトエステル及びそれを含有する硬化性組成物に関し、さら  
 5 に詳しくは、低粘度で分子量制御が容易であり、且つ分子設計の自由度の高い新  
 規なポリオルトエステル及びその製造方法、ならびに該ポリオルトエステルを  
 含有する低粘度化、高固形分化が可能な硬化性組成物に関する。

## 背景技術

従来、オルトエステルは脱水剤、各種化合物の合成原料などとして使用されて  
 10 いる。また、オルトエステルは水酸基の保護基としても知られており、酸触媒の  
 存在下かつ室温のような温和な条件下で、例えば下記式(i)で示すように反応  
 して水酸基を保護する。

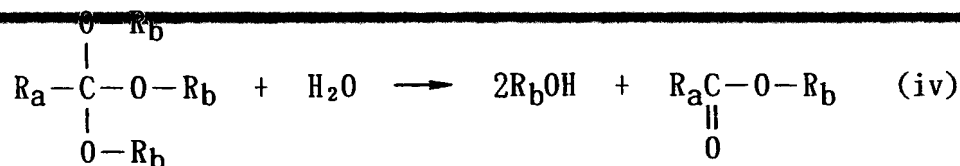


保護された水酸基は塩基性条件下では安定であるが、酸性条件下では下記式(i  
 i)又は(i i i)に示すように加水分解により保護基が容易に脱離する。



また、オルトエステルは一般に容易に加水分解し、2分子のアルコールと1分

子のエステルを生成する。



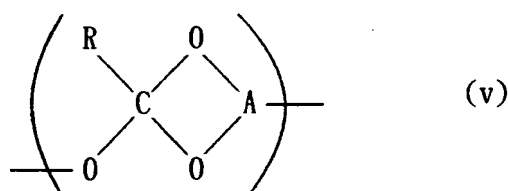
5

オルトエステルのこのような特性を工業的に利用したポリオルトエステルに関する技術がいくつか提案されている。例えば、特公昭63-20325号公報（＝米国特許第4,311,782号明細書）にはフォトレジスト用としてのポリオルトエステル、特表平5-502465号公報（米国特許第5,824,343号明細書）にはドラッグデリバリー用としてのポリオルトエステルが記載されている。

10

これら公報記載のポリオルトエステルは、トリオールとオルトエステルとを縮合させてなる、特定の繰り返し単位、例えば、下記式（v）で示される繰り返し単位を有する化合物であるが、しかし、この化合物の製造に際しては、水酸基含有化合物として特定のトリオールしか使用することができず、トリオールとオルトエステルとの配合比によって分子量を変える程度の自由度しかなく、分子設計の自由度が低いという問題がある。

15



20

また、特開昭57-42724号公報（＝米国特許第4,368,314号明細書）には、スピロオルトエステル構造を有するポリマーが記載されており、該ポリマーは体積収縮が少ない架橋性高分子であることが示されているが、原料としてラクトンを用いることが必須であるため、分子設計の自由度が低い。さらに、特開昭60-233114号公報には、ビスクロオルトエステル構造を有するポリマーが記載されており、該ポリマーは弾性率と靱性とのバランスに優れた架橋性高分子であることが示されているが、原料としてトリメチロールプロパン又は

25

トリメチロールエタンを用いることが必須であるため、分子設計の自由度が低いという問題がある。

また、E P - A - 8 8 2 1 0 6 には、ビシクロー又はスピローオルトエステル官能性化合物を含む、揮発性有機物質含有量（V O C）が低く且つポットライフが長い塗料組成物が記載されている。しかしながら、この塗料組成物は、原料として、トリオール、テトラオール、ラクトン又はオキセタンを用いることが必要であるため、同様に分子設計の自由度が低いという問題がある。

オルトエステルのアルコキシ基は、前記したように、酸性触媒の存在下で水酸基とアルコール交換反応することが知られており、2 個の水酸基が近接している水酸基含有化合物を用いると5 員環、6 員環又はビシクロ環を形成せしめることができる。この性質を利用して、オルトエステルは主に生化学の分野で近接した水酸基の保護基として用いられている。

オルトエステルのアルコキシ基は、3 個ともアルコール交換反応させることが可能であり、多価アルコールと組合せることによりポリオルトエステルとすることができる。この際、単にオルトエステルと多価アルコールとの交換反応（脱アルコールによる縮合反応）を行うと、3 次元化によりゲル化する。

また、従来、多価水酸基含有化合物又は樹脂と硬化剤とを組合せた硬化性樹脂組成物が知られているが、該硬化性樹脂組成物は、水酸基に起因して、粘度が高くなる、相溶性が低下する、基材に塗布したときに極性が高く基材への濡れ性が悪くなる、ポリイソシアネート化合物などの水酸基と常温で反応性を有する硬化剤と混合した場合の貯蔵安定性が悪いなどの問題がある。

本発明の1つの目的は、分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易である新規なポリオルトエステルを提供することである。

本発明のもう1つの目的は、低粘度で分子量制御が容易である新規なポリオルトエステルを簡単に製造することができる工業的に有用な方法を提供することである。

本発明の別の目的は、分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易なポリオルトエステルを使用した硬化性組成物であって、水酸基に起因する問題、例えば、硬化性組成物の高粘度化の問題がなく、高固形分化が可能で、相溶性、

基材への濡れ性、貯蔵安定性などが良好な硬化性組成物を提供することである。

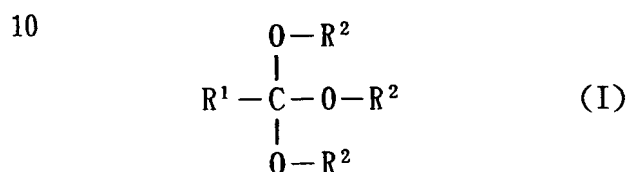
本発明のさらに別の目的は、分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易なポリオルトエステルを使用した硬化性組成物であって、硬化性組成物の硬化性や硬度の低下の問題がなく、低粘度化、高固形分化が可能で、相溶性、基材への濡れ性などが良好な硬化性組成物を提供することである。

本発明のその他の目的及び特徴は、以下の記載から明らかとなるであろう。

発明の開示

かくして、本発明は、

(a) 下記式 (I)



式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個の $\text{R}^2$ は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、で示されるオルトエステル、

(b)  $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び

(c) 1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する上記(b)以外の水酸基含有化合物、

を反応させてなることを特徴とするポリオルトエステルを提供するものである。

また、本発明は、上記オルトエステル(a)と上記グリコール化合物(b)と上記水酸基含有化合物(c)を、酸触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とするポリオルトエステルの製造方法を提供するものである。

さらに、本発明は、

(A) 上記のポリオルトエステルと、

(B) 水酸基と反応性を有する基をもつ硬化剤

を含有することを特徴とする硬化性組成物(以下、硬化性組成物Iという)を提供するものである。

さらにまた、本発明は、

- (1) 下記硬化剤 (2) と反応性を有する基体ポリマー、
- (2) 水酸基と反応性を有する基をもち且つ基体ポリマー (1) と反応性を有する硬化剤、及び

5 (3) 上記のポリオルトエステル

を含有することを特徴とする硬化性組成物 (以下、硬化性組成物 I I という) を提供するものである。

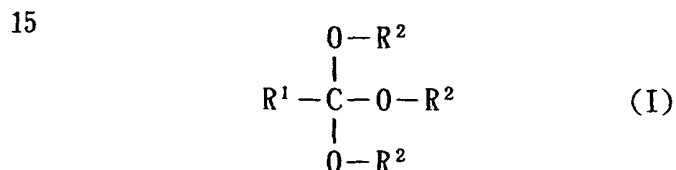
以下、本発明のポリオルトエステル及び硬化性組成物についてさらに詳細に説明する。

10 ポリオルトエステル :

本発明のポリオルトエステルは、以下に述べるオルトエステル (a) とグリコール化合物 (b) と水酸基含有化合物 (c) の反応生成物である。

オルトエステル (a) :

(a) 成分であるオルトエステルは、下記式 (I)



20 式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又は炭素原子数 1~4 のアルキル基を表し、3 個の  $\text{R}^2$  は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数 1~4 のアルキル基を表す、で示される化合物である。

上記式 (I) において、 $\text{R}^1$  又は  $\text{R}^2$  によって表されうる「炭素原子数 1~4 のアルキル基」は直鎖状又は分岐鎖状であり、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル基などを挙げることができる。

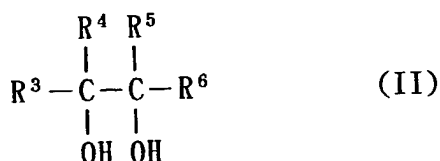
25 オルトエステル (a) の具体例としては、例えば、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルトギ酸プロピル、オルトギ酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルトプロピオン酸メチル、オルトプロピオン酸エチル、オルト酪酸メチル、オルト酪酸エチルなどを挙げることができ、なかでもオルトギ酸メ

チル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどが好適である。これらは単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

グリコール化合物 (b) :

(b) 成分であるグリコール化合物は、1分子中に水酸基を2個有する $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物である。

$\alpha$ -グリコールとしては、なかでも、下記式 (I I)



10

式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~24、好ましくは1~10のアルキル基、炭素原子数7~24、好ましくは7~10のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ で表される基の炭素原子数の合計は0~24、好ましくは0~10の範囲内にあり、また $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ はこれらが直接結合する炭素原子と一緒になって環状構造を形成していてもよい、

15

で示される化合物を好適に使用することができる。

上記式 (I I) において、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 又は $\text{R}^6$ によって表されうる「炭素原子数1~24のアルキル基」は直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $t$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、 $n$ -オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル基を挙げることができる。

25

上記式 (I I) において $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 又は $\text{R}^6$ によって表されうる「炭素原子数7~24のアラルキル基」としては、フェニル置換されたアルキル基が好ましく、具体的には例えばベンジル、フェネチル基などを挙げることができる。

上記式 (I I) において $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 又は $\text{R}^6$ によって表されうる「アルキル

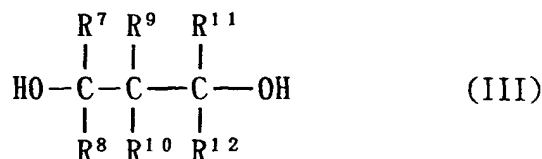
基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてなる基」としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチルなどのア  
 5 リールオキシアルキル基などを挙げることができる。

上記式 (I I) における  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  又は  $R^6$  は、なかでも、水素原子又は炭素原子数 1～6 のアルキル基であることが好ましい。

上記式 (I I) において、 $R^4$  と  $R^5$  が、これらが直接結合する炭素原子と一緒に形成することができる環状構造としては、例えば、シクロヘキシル基、  
 10 シクロペンチル基などを挙げるができる。

かくして、 $\alpha$ -グリコールの代表例としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-ジヒドロキシシクロヘキサン、ピナコール、長鎖アルキルモノエポキシドの加水分解物；グリセリンモノアセテート ( $\alpha$  体)、グリセリンモノステアレート ( $\alpha$  体) などの脂肪酸モノグリセリド ( $\alpha$  体)；3-エトキシプロパン-1, 2-ジオール、3-フェノキシプロパン-1, 2-ジオールなどを挙げるができる。これらのうち、なかでも、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ヘキサンジオールが好適である。

20 他方、 $\beta$ -グリコールとしては、なかでも、下記式 (I I I)



25 式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数 1～24、好ましくは 1～10 のアルキル基、炭素原子数 7～24、好ましくは 7～10 のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ  $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  で表される基の炭素原子数の合計は 0

～24、好ましくは0～10の範囲内にあり、また $R^7$ 及び $R^9$ 、又は $R^7$ 、 $R^9$ 及び $R^{11}$ はこれらが直接結合する炭素原子と一緒にあって環状構造を形成していてもよい、

で示される化合物を好適に使用することができる。

- 5 上記式 (I I I) において $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ によって表されうる「炭素原子数1～24のアルキル基」としては、前記式 (I I) において $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 又は $R^6$ によって表されうるアルキル基として前述したものを同様に挙げることができる。

- 10 上記式 (I I I) において $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ によって表されうる「炭素原子数7～24のアラルキル基」としては、フェニル置換されたアルキル基が好ましく、具体的には例えば、ベンジル、フェネチル基などを挙げることができる。

- 15 上記式 (I I I) において $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ によって表されうる「アルキル基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてなる基」としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチルなどのアリールオキシアルキル基などを挙げるすることができる。

- 20 上記式 (I I I) において、 $R^7$ 及び $R^9$ 、又は $R^7$ 、 $R^9$ 及び $R^{11}$ が、これらが直接結合する炭素原子と一緒にあって形成することができる環状構造としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などを挙げるすることができる。

上記式 (I I I) における $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ は、なかでも、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

- 25 かくして、 $\beta$ -グリコールの代表例としては、例えば、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-フェノキシプロパン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-フェ

ニルプロパン-1, 3-ジオール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、2-エチル-1, 3-オクタジオール、1, 3-ジヒドロキシシクロヘキサン；グリセリンモノアセテート（ $\beta$ 体）、グリセリンモノステアレート（ $\beta$ 体）などの脂肪酸モノグリセリド（ $\beta$ 体）などを挙げることができる。これらのうち、なかでも、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパジオール、2-メチル-2, 4-ペンタジオール、3-メチル-1, 3-ブタジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパジオールが好適である。

（c）水酸基含有化合物：

（c）成分である水酸基含有化合物は、1分子中に2個以上の水酸基を有する上記グリコール化合物（b）以外の化合物である。

水酸基含有化合物（c）としては、 $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物又は1分子中に3個以上、好ましくは3～40個の水酸基を有する化合物を挙げることができる。

$\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物としては、例えば、1, 4-ブタジオール、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 5-ペンタジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、トリシクロデカンジメタノール、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート [このものはヒドロキシピバリン酸とネオペンチルグリコールとのエステルに相当する]、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス（4-ヒドロキシヘキシル）-2, 2-プロパン、ビス（4-ヒドロキシヘキシル）メタン、3, 9-ビス（1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ以上のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラ以上のポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキ

サイドとを共重合してなる両末端に水酸基を有する共重合体、ポリカプロラクトンジオールなどの両末端に水酸基を有する直鎖状ポリエステル、ポリカーボネートジオール、ジエポオキシドのカルボン酸付加物などを挙げることができる。

また、上記3個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニット、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グルコン酸、3個以上の水酸基を含有するポリマー(3個以上の水酸基を含有するポリエステル、ポリエーテル、アクリルポリマー、ケトン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニルのケン化物であるポリビニルアルコール、グルコースなどの天然糖類等)などを挙げることができる。

水酸基含有化合物(c)としては、分子量が90~100,000、特に100~50,000、さらに特に100~10,000の範囲内にあり、かつ水酸基価が20~1,850mg KOH/g、特に40~1,650mg KOH/g、さらに特に80~1,650mg KOH/gの範囲内にあるものを好適に使用することができる。

#### ポリオルトエステルの製造:

本発明のポリオルトエステルを製造するにあたり、オルトエステル(a)とグリコール化合物(b)と水酸基含有化合物(c)との配合比率は、特に限定されるものではないが、一般には、水酸基含有化合物(c)中の水酸基1当量に対して、オルトエステル(a)の量が0.01~10モル、好ましくは0.05~5モル、さらに好ましくは0.1~2モルの範囲内にあり、かつグリコール化合物(b)の量が0.01~10モル、好ましくは0.05~5モル、さらに好ましくは0.1~2モルの範囲内にある割合で用いることが、分子量制御のし易さなどの面から適当である。

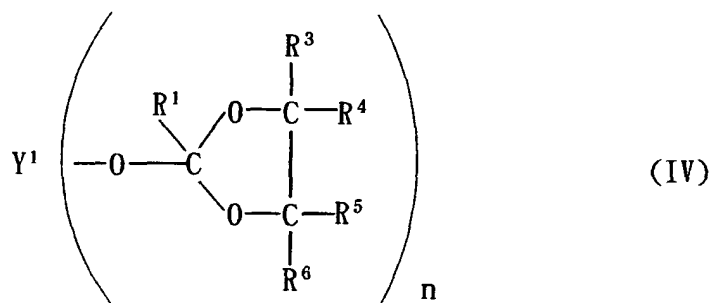
本発明のポリオルトエステルは、上記(a)、(b)及び(c)の3成分を縮合反応させることによって得ることができる、例えば、上記3成分を必要に応じて、有機溶剤及び酸触媒の存在下で、通常、室温~250℃、好ましくは70~200℃の範囲内の温度で1~20時間程度加熱し縮合反応させることによって

好適に製造することができる。

本発明において、オルトエステル（a）のアルコキシ基は、グリコール化合物（b）及び水酸基含有化合物（c）のアルコール部分と交換反応を起こす。その際、オルトエステル（a）は、通常、近接した水酸基を有するグリコール化合物（b）である $\alpha$ -グリコール又は $\beta$ -グリコールと優先的に反応して環状構造を形成する。すなわち、グリコール化合物（b）は、3官能であるオルトエステル（a）の2個の官能基（アルコキシ基）と優先的に反応して環化する。オルトエステルの残りの1個のアルコキシ基は水酸基含有化合物（c）と反応する。かくして、本発明のポリオルトエステルの製造に際して分子間の橋架けを伴わないため、得られるポリオルトエステルの分子量や粘度の増大を抑制することができる。他方、グリコール化合物（b）を存在させずに、オルトエステル（a）と水酸基含有化合物（c）とを直接反応させると、分子間の架橋反応が起り、生成物の分子量や粘度がどんどん増大する。本発明は、オルトエステル（a）と水酸基含有化合物（c）に、さらにグリコール化合物（b）を加えて反応させることにより、生成物の分子量や粘度の増大を抑制し、制御可能としたものである。

かくして、水酸基含有化合物（c）中の水酸基がオルトエステル（a）とグリコール化合物（b）で構成される5員環又は6員環のオルトエステルによってブロックされた構造のポリオルトエステルが得られる。

上記の如くして製造される本発明のポリオルトエステルは、例えば、前記式（I）のオルトエステルと、前記式（I I）の $\alpha$ -グリコール及び1分子中に2～6個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式（I V）

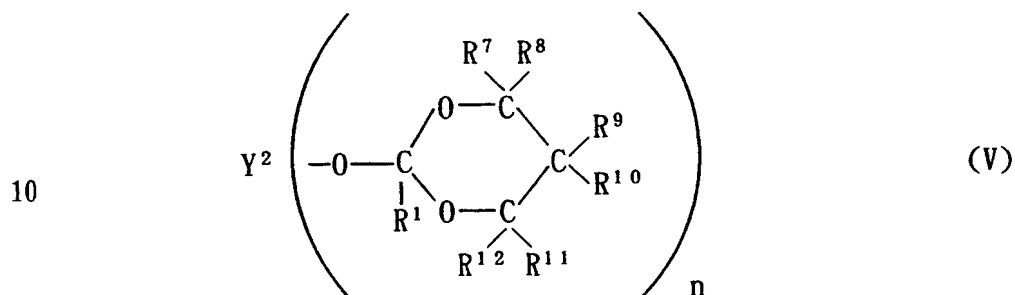


式中、 $\text{Y}^1$ は1分子中に2～6個の水酸基を有する化合物から該2～6個の

水酸基を除いた 2～6 価の残基を表し、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は前記定義のとおりであり、 $n$  は 2～6 の整数を表す、

で示される構造を有することができ、また、上記の如くして製造される本発明のポリオルトエステルは、例えば、前記式 (I) のオルトエステルと、前記式

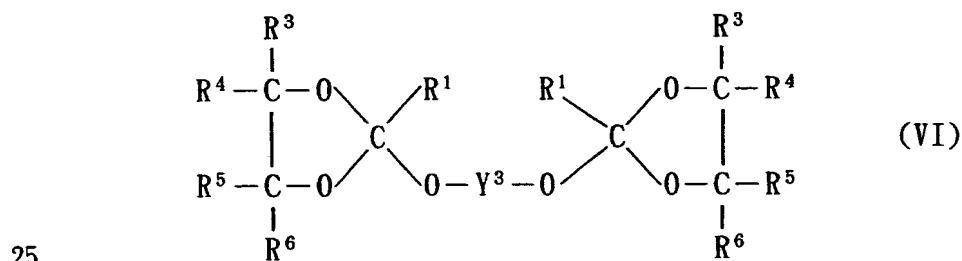
- 5 (I I I) の  $\beta$ -グリコール及び 1 分子中に 2～6 個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式 (V)



- 15 式中、 $Y^2$  は 1 分子中に 2～6 個の水酸基を有する化合物から該 2～6 個の水酸基を除いた 2～6 価の残基を表し、 $R^1$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は前記定義のとおりであり、 $n$  は 2～6 の整数を表す、

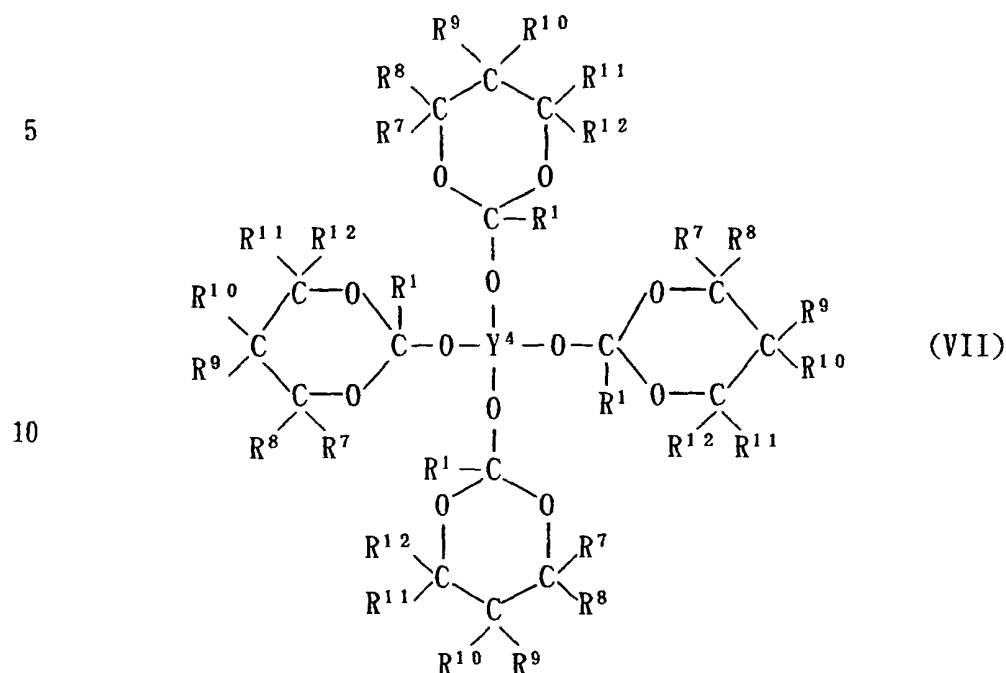
で示される構造を有することができる。

- さらに、上記の如くして製造される本発明のポリオルトエステルは、例えば、前記式 (I) のオルトエステルと、前記式 (I I) の  $\alpha$ -グリコール及び 1 分子  
20 中に 2 個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式 (V I)



式中、 $Y^3$  は 1 分子中に 2 個の水酸基を有する化合物から該 2 個の水酸基を除いた残基を表し、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は前記定義のとおりである、  
で示される構造を有することができ、また、前記式 (I) のオルトエステルと、

前記式 (I I I) の  $\beta$ -グリコール及び 1 分子中に 4 個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式 (V I I)



式中、 $Y^4$ は 1 分子中に 4 個の水酸基を有する化合物から該 4 個の水酸基を除いた残基を表し、 $R^1$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は前記定義のとおりである、

で示される構造を有することができる。

20 本発明により提供されるポリオルトエステルは、塗料、インキ、接着剤などのバインダ、架橋剤、反応性希釈剤などとして使用することができる。また、加水分解性ポリマー、生分解性ポリマー、除放性薬剤などとして使用することもできる。

#### 硬化性組成物 I :

25 本発明により提供される硬化性組成物 I は、

- (A) 以上に述べた本発明のポリオルトエステルと、
- (B) 水酸基と反応性を有する基をもつ硬化剤を含有するものである。

#### 硬化剤 (B) :

この硬化性組成物 I では、ポリオルトエステル (A) との 3 次元的な架橋反応

を起させるため、硬化剤（Ｂ）として、水酸基と反応性を有する１分子中に少なくとも２個有する化合物（以下、「化合物（Ｂ）」ということがある）が用いられ、該化合物はポリオルトエステル（Ａ）のオルトエステル基が加水分解して生成する水酸基と反応して硬化物を形成する。

- 5      化合物（Ｂ）の代表例としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物及び２個以上のカルボン酸無水物基を有する化合物などを挙げることができる。

- 10      上記ポリイソシアネート化合物には、イソシアナト基（ＮＣＯ基）がブロック化されていないもの（以下、「非ブロック化ポリイソシアネート化合物」と略称することがある）、及びイソシアナト基が部分的に又は完全にブロック化されたもの（以下、「ブロック化ポリイソシアネート化合物」と略称することがある）のいずれもが包含される。

- 15      非ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、例えば、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン－２，４もしくは２，６－ジイソシアネート、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、１，３－（イソシアナトメチル）シクロヘキサンなどの環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類；リジントリイソシアネートなどの３価以上のポリイソシアネートなどの如き有機ポリイソシアネートそれ自体、又はこれらの有機ポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の環化重合体（例えば、イソシアヌレート）、ビウレット型付加物  
20      ；イソシアナトエチル（メタ）アクリレートやｍ－イソプロペニル－ $\alpha$ ， $\alpha$ －ジメチルベンジルイソシアネートなどのイソシアナト基含有エチレン性不飽和化合物とその他のエチレン性不飽和化合物との共重合体などが挙げられる。

ブロック化ポリイソシアネート化合物は、上記非ブロック化ポリイソシアネート化合物のイソシアナト基をブロック化剤でブロック化してなるものである。上

記ブロック化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール系； $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタムなどラクタム系；メタノール、エタノール、 $n$ -もしくは $i$ -プロピルアルコール、 $n$ -、 $i$ -もしくは $t$ -ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコールなどのアルコール系；ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシムなどオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系などのブロック化剤を好適に使用することができる。上記非ブロック化ポリイソシアネートと上記ブロック化剤とを混合することによって容易にポリイソシアネートのイソシアナト基をブロック化することができる。

これらのポリイソシアネート化合物は単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

化合物(B)として使用可能なアミノ樹脂としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化アミノ樹脂が挙げられる。上記アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。また、このメチロール化メラミン樹脂を1種又は2種以上のアルコールによってエーテル化したものも上記アミノ樹脂に包含される。エーテル化に用いられるアルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、 $n$ -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、 $n$ -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等の1価アルコールが挙げられる。これらのうち、なかでもメチロール化メラミン樹脂のメチロール基の少なくとも一部を炭素原子数が1~4の1価アルコールでエーテル

化してなるメラミン樹脂が好適である。

上記メラミン樹脂の具体例としては、例えば、サイメル300、同303、同

325、同327、同350、同730、同736、同738 [以上、いずれも三井サイテック(株)製]、メラン522、同523 [以上、いずれも日立化成

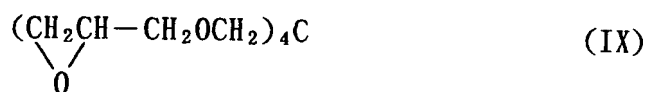
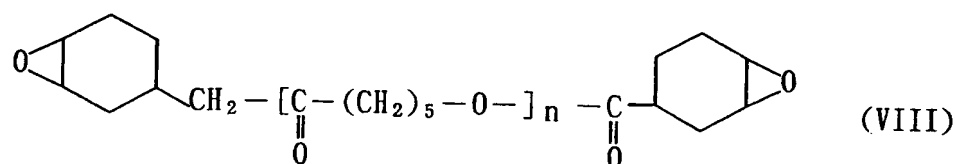
(株)製]、ニカラックMS001、同MX430、同MX650 [以上、いずれも三和ケミカル(株)製]、スミマールM-55、同M-100、同M-40S [以上、いずれも住友化学(株)製]、レジミン740、同747 [以上、いずれもモンサント社製]などのメチルエーテル化メラミン樹脂；ユーバン20SE、同225 [以上、いずれも三井東圧(株)製]、スーパーベッカミンJ82

0-60、同L-117-60、同L-109-65、同47-508-60、同L-118-60、同G821-60 [以上、いずれも大日本インキ化学工業(株)製]などのブチルエーテル化メラミン樹脂；サイメル232、同266、同XV-514、同1130 [以上、いずれも三井サイテック(株)製]、ニカラックMX500、同MX600、同MS35、同MS95 [以上、いずれも三

和ケミカル(株)製]、レジミン753、同755 [以上、いずれもモンサント社製]、スミマールM-66B [住友化学(株)製]などのメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化メラミン樹脂などを挙げることができる。これらのメラミン樹脂は単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

化合物(B)として使用可能なエポキシ基含有化合物は、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物であり、その代表例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジグリセリントトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、2,6-ジグリシジルフェニルエーテル、ソルビトールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルアミン、ジグリシジルベンジルアミン、フタル酸ジグリシジルエステル、ビスフェノールAジグ

リシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキセンカルボン酸とエチレングリコールとのジエステル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、ジシクロペンタジエンオールエポキシドグリシジルエーテル、ジペンテンジオキサイド、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエチレンオキサイドとの付加物、エポリッドGT300 (ダイセル化学工業(株) 製、3官能脂環式エポキシ化合物)、エポリッドGT400 (ダイセル化学工業(株) 製、4官能脂環式エポキシ化合物) ; エポリッドGT301、同GT302、同GT303 (以上、いずれもダイセル化学工業(株) 製、開環ε-カプロラクトン鎖含有3官能脂環式エポキシ化合物) ; エポリッドGT401、同GT402、同GT403 (以上、いずれもダイセル化学工業(株) 製、開環ε-カプロラクトン鎖含有4官能脂環式エポキシ化合物) ; エピコート828、同834、同1001 (以上、いずれも油化シェルエポキシ(株) 製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂) ; エピコート154 (油化シェルエポキシ(株) 製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、下記式(VIII) で表されるセロキサイド2081、同2082、同2083 (以上、いずれもダイセル化学工業(株) 製、下記式(VIII) において、n=1のものがセロキサイド2081、n=2のものがセロキサイド2082、n=3のものがセロキサイド2083) ; 下記式(IX) で表されるデナコールEX-411 (ナガセ化成(株) 製) などを挙げるができる。



式(VIII)において、 $n'$  は1~3の整数を表す。

また、上記エポキシ基含有化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、  
アリルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)ア  
クリレートなどのエポキシ基含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和  
5 モノマーとの共重合ポリマーも挙げることができる。上記その他の重合性不飽和  
モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アク  
リレート、 $n$ -プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレ  
ート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、te  
rt-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オク  
10 チル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)  
アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート等の $C_{1\sim 24}$ アルキル(メタ)  
アクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピ  
ル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、  
4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メ  
15 タ)アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノ  
エステル化物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエス  
テル化物に $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合した化合物；ビニルトリメトキシシラ  
ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチル  
ジエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラ  
20 ン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(メ  
タ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリ  
ロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエ  
チルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシブチルフェニルジメ  
トキシシランなどのアルコキシシリル基含有重合性不飽和化合物；スチレン、ビ  
25 ニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物；アクリロニトリ  
ル、メタクリロニトリル、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボル  
ニル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、ベオバモノマー(シェル化学社製)な  
どが挙げられる。

上記エポキシ基含有化合物は、単独で又は2種以上を組合せて使用することが

できる。上記エポキシ基含有化合物のエポキシ基の含有量は特に限定されるものではないが、通常、エポキシ当量が100～3,000、好ましくは100～1,500の範囲内にあることが適当である。

化合物(B)として使用可能なアルコキシシリル基含有化合物は、1分子中に  
5 アルコキシシリル基を2個以上含有する化合物であり、例えば、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリメトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシランなどの重合性不飽和基を有さないアルコキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリ  
15 ロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシブチルフェニルジメトキシシランなどの重合性不飽和基含有アルコキシシラン；上記重合性不飽和基を有さないアルコキシシラン及び／又は重合性不飽和基含有アルコキシシランの部分縮合物；上記重合性不飽和基含有アルコキシシランと該アルコキシシランと共  
20 重合可能な重合性不飽和モノマーとの共重合体などを挙げることができる。

上記共重合体のモノマー成分である、アルコキシシランと共重合可能な重合性不飽和モノマーとしては、前記エポキシ基含有化合物が共重合ポリマーである場合の、エポキシ基含有重合性不飽和モノマーと共重合する「その他の重合性不飽和モノマー」として使用できるアルコキシシリル基含有重合性不飽和化合物以外  
25 のモノマーを挙げることができる。

化合物(B)として使用可能な2個以上のカルボン酸無水基を有する化合物(以下、「ポリ酸無水物」と略称することがある)としては、例えば、無水ピロメリット酸、エチレングリコール1モルと無水トリメリット酸2モルとの縮合物[エチレンビス(アンヒドロトリメリテート)]、グリセリン1モルと無水トリメリッ

- ト酸3モルとの縮合物〔グリセリントリス（アンヒドロトリメリテート）〕など  
 ;フハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー  
 酸、エチルーオクタデカン二酸、フェニルーヘキサデカン二酸、1，4-シクロ  
 ヘキサンジカルボン酸などの多塩基酸が分子間縮合した直鎖状又は環状ポリ酸無  
 5 水物；無水マレイン酸、テトラヒドロフタル酸無水物などの重合性不飽和酸無水  
 物を一単量体成分とするポリマーを挙げることができる。該ポリマーを形成する  
 ことができる重合性不飽和酸無水物以外の単量体としては、例えば、メチル（メ  
 タ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリ  
 レート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、  
 10 イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エ  
 チルヘキシルアクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メ  
 タ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）ア  
 クリレート等のC<sub>1</sub>~<sub>24</sub>アルキル（メタ）アクリレート；スチレン、ビニルトルエ  
 ン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物；アクリル酸、メタクリル酸、  
 15 クロトン酸などの重合性不飽和モノカルボン酸；アクリロニトリル、メタクリロ  
 ニトリル、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）ア  
 クリレート、酢酸ビニル、ベオバモノマー（シェル化学社製）などが挙げられる。

- 上記ポリ酸無水物における酸無水物基の含有量は特に限定されるものではない  
 が、通常、酸無水物基に基づく全酸価が50~1,100mg KOH/g、好ま  
 20 しくは80~800mg KOH/gの範囲内にあることが好適である。

以上述べた化合物（B）のうち、特に好適なものとしては、ポリイソシアネー  
 ト化合物及びアミノ樹脂を挙げることができる。

以上に述べた化合物（B）は、単独で又は2種以上を組合わせて使用すること  
 ができる。

## 25 硬化性組成物：

本発明の硬化性組成物Iは、前記ポリオルトエステル（A）と上記化合物（B）  
 を必須成分として含有するものであり、これら両成分の配合割合は、特に限定さ  
 れるものではないが、（A）／（B）の固形分重量比で、通常、95／5~20  
 ／80、好ましくは90／10~30／70、さらに好ましくは70／30~3

0 / 7 0 の範囲内にあることが適当である。

本発明の硬化性組成物 I は、ポリオルトエステル (A) 及び化合物 (B) 以外に、必要に応じて、酸触媒、有機溶剤、硬化触媒、顔料、紫外線吸収剤、塗面調整剤、酸化防止剤、流動性調整剤、ワックス等を適宜含有することができる。

- 5 上記酸触媒は、オルトエステル基を脱ブロック化して水酸基を再生する反応を促進するための触媒であり、その種類は特に制限されるものではなく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などのスルホン酸化合物；上記スルホン酸
- 10 化合物のアミンなどの塩基による中和物；上記スルホン酸化合物と、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール、イソプロパノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、2-オクタノール、シクロヘキサノール、*tert*-ブタノールなどの第1級、第2級又は第3級アルコール類とのエステル化物；上記スルホン酸化合物と、酢酸グリシジル、ブチルグリシジルエーテ
- 15 ルなどのオキシラン基含有化合物との反応によって得られる $\beta$ -ヒドロキシアルキルスルホン酸エステル類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸などのカルボン酸；リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノイソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノデシル、リン酸ジデシル、メタリン酸、オルトリン酸、ピ
- 20 ロリン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリブトキシエチル、トリス・クロロエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどの有機リン酸系化合物；上記有機リン酸系化合物のアミンなどの塩基による中和物；サイラキュア UVI-6970、同 UVI-6974、同 UVI-6990 (以上、いずれも米
- 25 国ユニオンカーバイド社製)、イルガキュア 261、同 264 (以上、いずれもチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)、CIT-1682 (日本曹達(株)製)、BBI-102 (みどり化学社製)、アデカオプトマー SP-150、同 SP-170 (以上、いずれも旭電化社製) などの紫外線の照射によって酸を発生する光潜在性酸発生剤；ルイス酸などを挙げることができ、中でも特に、スルホン酸

化合物、スルホン酸化合物の中和物、有機リン酸系化合物及び有機リン酸系化合物の中和物が好適である。

---

本発明の硬化性組成物 I は、通常、無溶剤又は有機溶剤型の組成物とすることができ、有機溶剤型の組成物とする場合の有機溶剤としては、硬化性組成物 I の  
5 各成分を溶解又は分散できるものを使用することができ、例えば、ヘプタン、トルエン、キシレン、オクタン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、  
10 シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；n-ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル系；スワゾール 310、スワゾール 1000、スワゾール 1500（以上、いずれもコスモ石油社製）、S  
15 HELLSOL A（シェルゾール A、シェル化学社製）等の芳香族石油系溶剤等を挙げることができる。これらの有機溶剤は 1 種で又は 2 種以上を組合せて使用することができる。

硬化性組成物 I 中に必要に応じて配合される上記硬化触媒は、硬化性組成物 I の硬化反応を促進するものであり、例えば、化合物（B）がブロック化ポリイソ  
20 シアネート化合物である場合には、硬化剤であるブロック化ポリイソシアネート化合物のブロック剤の解離を促進する硬化触媒が好適であり、好適な硬化触媒として、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、2-エ  
25 チルヘキサン酸鉛などの有機金属触媒などを挙げることができる。

化合物（B）がメラミン樹脂などのアミノ樹脂である場合、特に低分子量の、メチルエーテル化またはメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化メラミン樹脂である場合には、硬化触媒として、りん酸、スルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のアミン中和物が好適に用いられる。スルホン酸化合物の代表例

としては、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などを挙げることができる。スルホン酸化合物のアミン中和物におけるアミンとしては、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれであってもよい。

- 5 化合物(B)がエポキシ基含有化合物である場合の硬化触媒としては、例えば、テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、コバルトアセチルアセトナト、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、マンガンアセチルアセトナトなどのキレート化合物； $\beta$ -ヒドロキシアミノ構造を有する化合物と酸化鉛(II)のキレート化反応物；2-エチルヘキサン酸鉛、セカノイック鉛、ナフテン酸鉛、
- 10 オクチル酸鉛、酢酸鉛、乳酸鉛、オクチル酸ジルコニウムなどの金属カルボキシレート；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール化合物などが挙げられる。

- 化合物(B)がアルコキシシリル基含有化合物である場合の硬化触媒としては、
- 15 例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、トリフルオロスルホン酸などの有機スルホン酸化合物；これらの有機スルホン酸化合物のアミン中和物；リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノイソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノデシル、リン酸ジデシル、メタリン酸、オルトリン酸、
- 20 ピロリン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリブトキシエチル、トリス・クロロエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸系化合物などを挙げることができる。

- 化合物(B)がポリ酸無水物である場合の硬化触媒としては、例えば、テトラ
- 25 エチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムフルオライド、テトラブチルホスフォニウムブロマイド、トリフェニルベンジルホスフォニウムクロライド、n-ドデシルトリブチルアンモニウムブロマイドなどの4級塩触媒；トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類などを挙げることができる。

本発明の硬化性組成物 I に必要に応じて配合される顔料としては、例えば、チタン白、カーボンブラック、ベンガラ、チタン黄などの無機着色顔料；キナクリドンレッド、アゾレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、有機黄色顔料などの有機着色顔料；アルミニウム粉、光輝性マイカ粉などの光輝性顔料などの着色顔料；シリカ粉末、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、クレー、タルクなどの体質顔料；カルシウムイオン交換シリカ、リン酸塩系防錆顔料、クロム酸塩系顔料などの防錆顔料などを挙げることができる。

本発明の硬化性組成物 I は、塗料組成物、接着剤、インキなどの用途、なかでも、塗料組成物として好適に使用することができる。本発明の硬化性組成物 I の硬化条件は、特に、限定されるものではないが、通常、5分間以上の硬化時間の場合には、室温（約0℃）～約200℃、特に約60℃～約180℃の範囲内の硬化温度が好適であり、また、5分間未満の硬化時間の場合には、約60℃～約300℃、特に約80℃～約260℃の範囲内の硬化温度が好適である。

#### 硬化性組成物 I I :

15 本発明により提供される硬化性組成物 I I は、

(1) 下記硬化剤 (2) と反応性を有する基体ポリマーと、

(2) 水酸基と反応性を有する基をもち且つ基体ポリマー (1) と反応性を有する硬化剤

との組み合わせに、さらに、

20 (3) 前述した本発明のポリオルトエステル

を含有してなるものであり、組成物の硬化性や硬度の低下の問題を生ずることなく、低粘度化、高固形分化が可能で、相溶性、基材への濡れ性などが良好であるという特徴を有する。

#### 基体ポリマー (1) :

25 本発明の硬化性組成物 (I I) における (1) 成分である基体ポリマーは、後述する硬化剤 (2) と反応性を有するポリマーである。基体ポリマー (1) は、硬化剤 (2) と反応しうる反応性基（例えば、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、アルコキシシリル基、酸無水物基、イソシアナト基など）を有し、硬化剤 (2) と反応して硬化しうるものである限り、その種類には特に制限されるもの

ではない。

基体ポリマー（１）の代表例としては、例えば、水酸基価が５～５００ｍｇＫ  
OH／g、好ましくは２０～３００ｍｇＫOH／g、さらに好ましくは５０～  
２００ｍｇＫOH／gの範囲内にあり、数平均分子量が５００～５０，０００、  
5 好ましくは１，０００～３０，０００、さらに好ましくは１，５００～１０，０００  
の範囲内にある水酸基含有ポリマーを挙げることができる。基体ポリマー（１）  
の樹脂種としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコンポリエ  
ステル樹脂、シリコンアクリル樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などを挙げるこ  
とができる。これらのうち、なかでもアクリル樹脂、ポリエステル樹脂が好適に  
10 使用することができる。

基体ポリマー（１）として使用しうるアクリル樹脂は、例えば、上記の如き反  
応性基をもつ下記の重合性不飽和モノマーの（共）重合体を挙げることができ、  
モノマー成分中、 $C_{1\sim 24}$ アルキル（メタ）アクリレート単位を３０重量％以上、  
好ましくは４０～９０重量％含有するものが好ましく、特に水酸基を含有するア  
15 クリル樹脂が好適である。

反応性基をもつ重合性不飽和モノマーとしては、例えば、  
２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アク  
リレート、２，３－ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシ  
ブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレー  
20 ト等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物；  
上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物に $\epsilon$ -  
カプロラク톤を開環重合した化合物；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、  
マレイン酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；無水  
マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物基含有重合性不飽和モノマー；グリ  
25 シジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、３，４－エポキシシ  
クロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有重合性不飽和モ  
ノマー；イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、 $m$ -イソプロペニル- $\alpha$ ，  
 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネートなどのイソシアナト基含有重合性不飽和モ  
ノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチル

ジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイル  
~~オキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピル~~  
 メチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエ  
 トキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、  
 5  $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アク  
 リロイルオキシブチルフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシリル基含有  
 重合性不飽和化合物などが挙げられる。

また、これら反応性基をもつ重合性不飽和モノマーと共重合可能な他の重合性  
 不飽和モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)  
 10 アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アク  
 リレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、  
*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オ  
 クチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メ  
 タ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)ア  
 15 クリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)  
 アクリレート等の直鎖状、分岐状又は環状のC<sub>1~24</sub>アルキル(メタ)アクリレー  
 ト；N，N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N，N-ジエチルア  
 ミノエチル(メタ)アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル(メタ)  
 アクリレート、N，N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどの窒  
 20 素原子含有(メタ)アクリレート類；アクリルアミド、メタクリルアミド；N，  
 N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノエ  
 チル(メタ)アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アク  
 リルアミド、N，N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メ  
 チロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシ  
 25 ブチルアクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド誘導体；スチレン、ビニル  
 トルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物；アクリロニトリル、  
 メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ベオバモノマー(シェル化学社製)などが挙  
 げられる。

これらの重合性不飽和モノマーは、1種で又は2種以上を組合わせて使用する

ことができる。

基体ポリマー（１）として使用しうるポリエステル樹脂には、例えば、オイルフリーポリエステル樹脂、油変性アルキド樹脂；これらの樹脂の変性物、例えばウレタン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂などが包含され、水酸基を含有するポリエステル樹脂が好適である。

上記オイルフリーポリエステル樹脂は、多塩基酸成分と多価アルコール成分とのエステル化物からなるものであり、多塩基酸成分としては、例えば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸などから選ばれる１種以上の二塩基酸及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が主として用いられ、必要に応じて、安息香酸、クロトン酸、p-tert-ブチル安息香酸などの一塩基酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキサトリカルボン酸、無水ピロメリット酸などの３価以上の多塩基酸などを併用することができる。また、多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタンジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサンなどの二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じて、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの３価以上の多価アルコールを併用することができる。これらの多価アルコールは単独で又は２種以上を混合して使用することができる。これら両成分間のエステル化又はエステル交換反応は、それ自体既知の方法によって行うことができる。酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が特に好ましい。

アルキド樹脂は、上記のオイルフリーポリエステル樹脂の酸成分及びアルコール成分に加えて、油脂肪酸をそれ自体既知の方法で反応せしめることにより得られるものであって、油脂肪酸としては、例えば、ヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、

アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、  
キリ油脂肪酸などを挙げることができる。アルキド樹脂の油長は30%以下、特  
に5～20%程度であることが好ましい。

ウレタン変性ポリエステル樹脂としては、上記のオイルフリーポリエステル樹  
5 脂、又は上記のオイルフリーポリエステル樹脂の製造の際に用いられる酸成分及  
びアルコール成分を反応させて得られる低分子量のオイルフリーポリエステル樹  
脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方法で反応せしめることによ  
り得られるものが挙げられる。また、ウレタン変性アルキド樹脂には、上記アル  
キド樹脂、又は上記アルキド樹脂製造の際に用いられる各成分を反応させて得ら  
10 れる低分子量のアルキド樹脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方  
法で反応せしめることにより得られるものも包含される。

上記のウレタン変性ポリエステル樹脂及びウレタン変性アルキド樹脂を製造す  
る際に使用しうるポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレン  
ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、  
15 トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,  
4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、2, 4, 6-トリイソ  
シアナトトルエンなどの脂肪族系、脂環式系、芳香族系又は芳香脂肪系のポリイ  
ソシアネート化合物が挙げられる。

上記のウレタン変性樹脂としては、一般に、ウレタン変性樹脂を形成するこれ  
20 らのポリイソシアネート化合物がウレタン変性樹脂に対して30重量%以下、特  
に1～20重量%程度の量となる変性度合のものを好適に使用することができる。

エポキシ変性ポリエステル樹脂としては、例えば、上記のポリエステル樹脂の  
製造に使用される各成分から製造されるポリエステル樹脂を用い、このポリエス  
テル樹脂のカルボキシル基とエポキシ基含有樹脂との反応生成物や、ポリエステ  
25 ル樹脂中の水酸基とエポキシ樹脂中の水酸基とをポリイソシアネート化合物を介  
して結合した生成物などの、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂との付加、縮合、  
グラフトなどの反応による反応生成物を挙げることができる。かかるエポキシ変  
性ポリエステル樹脂における変性の度合は、一般に、エポキシ樹脂の量がエポキ  
シ変性ポリエステル樹脂に対して、0.1～30重量%、特に1～20重量%と

なる量であることが好適である。

基体ポリマー（１）として使用しうるシリコンアクリル樹脂としては、例えば、水酸基含有アクリル樹脂に水酸基又はアルコキシル基を含有するシリコン樹脂を、必要に応じて金属アルコキシド化合物などの反応触媒の存在下に加熱して、脱水又は脱アルコールにより縮合反応させてなるものを挙げることができる。

基体ポリマー（１）として使用しうるシリコンポリエステル樹脂としては、例えば、水酸基含有ポリエステル樹脂に水酸基又はアルコキシル基を含有するシリコン樹脂を、必要に応じて金属アルコキシド化合物などの反応触媒の存在下に加熱して、脱水又は脱アルコールにより縮合反応させてなるものを挙げる  
10 きる。

上記のシリコンアクリル樹脂やシリコンポリエステル樹脂の製造に用いられる水酸基又はアルコキシル基を含有するシリコン樹脂は市販品として入手可能であり、例えば、SH-6018、DC3074、DC3037、SR2402（以上、いずれも東レダウコーニング（株）製品）；KR9218、X-40-92  
15 20（以上、いずれも信越化学（株）製品）、TSR165、XR-31B1763（以上、いずれも東芝シリコン（株）製品）などを例示することができる。

シリコンアクリル樹脂やシリコンポリエステル樹脂における上記シリコン樹脂の使用割合は、一般に、アクリル樹脂やポリエステル樹脂の樹脂固形分100重量部に対して1～100重量部、特に5～60重量部の範囲内が好適である。

20 基体ポリマー（１）として使用しうるフッ素樹脂としては、好ましくは水酸基含有フッ素樹脂が包含され、例えば、フッ化ビニルなどのフルオロオレフィンと、ヒドロキシエチルビニルエーテルなどの水酸基含有重合性不飽和モノマーと、エチルビニルエーテルなどのその他の重合性不飽和モノマーとの共重合体を挙げる  
ことができる。

25 基体ポリマー（１）として使用しうるエポキシ樹脂としては、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、その他のグリシジル型エポキシ樹脂；これらのエポキシ樹脂がアルキルフェノール、脂肪酸などの変性剤によって変性されてなる変性エポキシ樹脂などを挙げる  
ことができ、これらの各種エポキシ樹脂は、好適な分子量とするために連結剤を用いて高分子

量化されていてもよい。

~~上記グリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、例えば、多価アルコール、多価フェ~~

- ノールなどとエピハロヒドリン又はアルキレンオキシドとを反応させて得ることができるグリシジルエーテル基を有するエポキシ樹脂である。上記多価アルコールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトールなどを挙げることができ、また、上記多価フェノールの例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2, 2-ビス(2-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ハロゲン化ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン[ビスフェノールF]、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4, 4'-ジヒドロキシビフェノール、レゾルシン、ハイドロキノン、テトラヒドロキシフェニルエタン、1, 2, 3-トリス(2, 3-エポキシプロポキシ)プロパン、ノボラック型多価フェノール、クレゾール型多価フェノールなどを挙げるができる。
- 20 上記グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、フタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステルなどを連結剤を用いて高分子量化したものを挙げるができる。

- 上記その他のグリシジル型エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレートなどを連結剤を用いて高分子量化したものを挙げることができる。

変性エポキシ樹脂は、上記のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂などの変性前のエポキシ樹脂をアルキルフェノール、脂肪酸などの変性剤によって変性したエポキシ樹脂である。

上記グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、その他のグリシジル型エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂などの各種エポキシ樹脂を好適な分子量とするために用いられる連結剤としては、例えば、多価フェノール、多価アルコール、多塩基酸、1級もしくは2級アミン、ポリイソシアネート

5   などを挙げるができる。多価フェノール、多価アルコールとしては、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の原料として前記で例示した如き多価アルコール、多価フェノールを挙げるができる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸などが挙げられ、1級もしくは2級アミンとし

10   ては、例えば、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミンなどを挙げることができ、ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどを挙げるができる。

15   硬化剤（2）：

本発明の硬化性組成物 I I における（2）成分である硬化剤は、水酸基と反応性を有する基をもち、前述のポリオルトエステル（3）のオルトエステル基が加水分解して生成する水酸基と反応するとともに、基体ポリマー（1）とも反応して硬化物を形成しうる物質である。

20   硬化剤（2）の代表例としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物、2個以上のカルボン酸無水物基を有する化合物などを挙げるができる。

これらのポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物、2個以上のカルボン酸無水物基を有する化合物の

25   具体例としては、本発明の硬化性組成物 I における硬化剤（B）として前記において説明した化合物（B）と同じものを挙げるができる。

硬化性組成物：

本発明の硬化性組成物 I I は、以上に述べた基体ポリマー（1）と硬化剤（2）との組み合わせに、さらに、前述した本発明のポリオルトエステルを含有してな

るものである。上記（１）、（２）及び（３）の各成分の配合割合は、特に限定されるものではないが、通常、（１）、（２）及び（３）成分の固形分合計１００重量部を基準にして、下記の範囲内にあることが適当である。

（１）成分：２０～８９重量部、好ましくは２５～８７重量部、さらに好ましくは３０～８５重量部、

（２）成分：５～７０重量部、好ましくは１０～６０重量部、さらに好ましくは１５～５５重量部、

（３）成分：１～４０重量部、好ましくは３～２５重量部、さらに好ましくは５～２５重量部。

10 本発明の硬化性組成物ⅠⅠは、上記（１）、（２）及び（３）成分以外に、さらに必要に応じて、酸触媒、有機溶剤、硬化触媒、顔料、紫外線吸収剤、塗面調整剤、酸化防止剤、流動性調整剤、ワックス等を適宜含有することができる。

上記酸触媒は、オルトエステル基を脱ブロック化して水酸基を再生する反応を促進するための触媒であり、その種類は特に制限されるものではなく、例えば、

15 本発明の硬化性組成物Ⅰに配合しうる酸触媒として前記で例示したものを同様に使用することができる。

本発明の硬化性組成物ⅠⅠは、通常、無溶剤又は有機溶剤型の組成物とすることができ、有機溶剤型の組成物とする場合の有機溶剤としては、硬化性組成物ⅠⅠの各成分を溶解又は分散できるものを使用することができ、例えば、硬化性組成物Ⅰのための有機溶剤として前記で例示したものと同一ものが挙げられる。

さらに、本発明の硬化性組成物ⅠⅠ中に必要に応じて配合される硬化触媒及び顔料もまた、本発明の硬化性組成物Ⅰ中に配合されうる硬化触媒及び顔料について前記で例示したものの中から適当なものを選んで使用することができる。

本発明の硬化性組成物ⅠⅠの硬化条件は、使用する硬化剤（２）の種類などに  
25 応じて変えることができ、特に限定されるものではないが、通常、５分間以上の硬化時間の場合には、室温（約０℃）～約２００℃、特に約６０～約１８０℃の範囲内の硬化温度が好適であり、５分間未満の硬化時間の場合には、約６０～約３００℃、特に約８０～約２６０℃の範囲内の硬化温度が適当である。

本発明の硬化性組成物ⅠⅠは、塗料組成物、接着剤、インキなどの用途、なか

でも、塗料組成物として好適に使用することができる。

#### 実施例

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下において、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

#### 5 ポリエステル溶液の製造

##### 製造例 1

攪拌機、冷却器、温度制御装置、水分離器、精留塔、窒素導入管及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、1, 6-ヘキサンジオール161部、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン351部、トリメチロールプロパン146部、アジピン酸  
10 114部、ヘキサヒドロ無水フタル酸300部及びイソフタル酸243部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行った後、昇温を始め170℃から230℃へ3時間かけて縮合水を除きながら一定速度で昇温し、ついで230℃に1時間保持した。その後、キシレン50部を添加し、230℃に保持したまま水分離器により縮合水を除きながら、さらに3時間反応を進め、ついで冷却し、キシレン464  
15 部を添加して、不揮発分約69%、ガードナー粘度(20℃)Xのポリエステル溶液(PE-1)を得た。得られた樹脂(固形分)は、樹脂酸価6.5mg KOH/g、水酸基価120mg KOH/g、数平均分子量1,800、重量平均分子量5,200であった。

#### アクリル樹脂溶液の製造

##### 20 製造例 2

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部、3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135℃に保持した。この中に、スチレン600部、イソブチルメタクリレート636部、2-エチルヘキシルアクリレート  
25 552部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート612部及びアゾビスイソブチロニトリル192部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃で30分間熟成し、次にキシレン168部及びアゾビスイソブチロニトリル12部からなる混合液を1時間かけて滴下し、その後30分間135℃に保持して、不揮発分約63%、ガードナー粘度(20℃)U<sup>+</sup>のアクリル樹脂溶液(A

R-1)を得た。得られた樹脂(固形分)は、水酸基価110mg KOH/g、  
数平均分子量1,900、重量平均分子量4,300であった。

### ポリオルトエステルの製造

#### 実施例1

- 5 攪拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルト  
ギ酸メチル424部、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール64  
0部、ペンタエリスリトール136部及び90%ギ酸水溶液4部を仕込み、アル  
コール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約85℃に1時間保持  
10 し、無色透明で液状のポリオルトエステルを得た。得られたポリオルトエステル  
は、ガードナー粘度X<sup>+</sup>、重量平均分子量1540であった。

#### 実施例2～12及び比較例1～3

- 実施例1において、配合する原料組成を下記表1に示すとおりとする以外は実  
施例1と同様に反応を行い、各ポリオルトエステルを得た。実施例6及び7にお  
15 いては、アルコール交換により生成するアルコールに加えて原料中に含まれる有  
機溶剤(キシレン)も一部留去した。実施例6で得られたポリオルトエステル溶  
液は、固形分約74%であり、実施例7で得られたポリオルトエステル溶液は、  
固形分約68%であった。

- 比較例1で得られたポリオルトエステルは、固形分約100%であり、結晶化  
20 した。比較例2及び比較例3においては、反応途中でゲル化を起した。

実施例1～5及び8～12で得られたポリオルトエステルは、いずれも無色透  
明で液状のポリオルトエステルであり、実質的に固形分約100%であった。な  
お、実施例6及び比較例2においては、酸触媒を配合していないが、ポリエステ  
ル溶液(PE-1)における樹脂中のカルボキシル基が触媒として働く。

- 25 表1における(註)は、下記の意味を有する。

(注1) プラクセル305: ダイセル化学工業(株)製、ポリカプロラクトンポ  
リオール。

表 1

		実 施 例												比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
(A) 成 分	オルトギ酸メチル	424					106			424	636	424	212	35		
	オルト酢酸メチル															
	オルトギ酸エチル		592					120	360						40	
(B) 成 分	2-エチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール	640	640	640		160	160			320	160	640				
	ネオペンチルグリコール				416				312							
	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール					584										
(C) 成 分	1, 2-ヘキサンジオール												472			
	ペンタエリスリトール	136	136	136	136	136				68	136	136	136			
	ポリエステル溶液(PE-1)						668							668		
酸 触媒	アクリル樹脂溶液(AR-1)							850							850	
	プラクセル305 (注1)								550							
	トリメチロールプロパン									268	536					
回収	90%ギ酸水溶液	4	4	4	4	4		2	3	8	6		4	4	2	
	p-トルエンスルホン酸											1				
	アルコール	365		360	366	342	91	92	267	362	523	341	360	130	16	22
ポリオキシエチレン (溶媒)の性状	メタノール															
	エタノール		539													
	ギードナー粘度	X <sup>+</sup>	W	M	G <sup>+</sup>	A1 <sup>+</sup>	Z	UV	S	OP	W	Y	T	結晶化	ゲル化	ゲル化
重量平均分子量	1540	1420	1060	430	410	6950	5620	1640	1250	1600	1590	1270	-	-	-	-

実施例 1 及び 11 で得られたポリオルトエステルとプラクセル (PLACCEL) 303 との重量平均分子量、水酸基価及び粘度を比較すると下記表 2 に示すとおりである。

表 2 における (注) は、下記の意味を有する。

- 5 (注 2) プラクセル 303 : ダイセル化学工業 (株) 製、ポリカプロラクトンポリオール。

表 2

	重量平均 分子量	水酸基価* (mgKOH/g)	粘度 (mPa・s)
10 実施例 1 のポリオルトエステル	1540	550	1350
実施例 11 のポリオルトエステル	1590	550	1420
プラクセル 303 (注 2)	610	540	1800

- \* 水酸基価は、ポリオルトエステルについては、加水分解後の水酸基価  
15 (水酸基が再生した後の水酸基価) を表す。

実施例 2 ~ 5 及び実施例 8 ~ 10 及び 12 で得られたポリオルトエステルは、いずれも実施例 1 で得られたポリオルトエステルより低いガードナー粘度を有していることが表 1 から明らかである。

- 20 実施例 6 で得られたポリオルトエステルは、固形分約 74% であり、このものにキシレンを加えて固形分 69% にしたときのガードナー粘度は V であって、実施例 6 で使用する固形分 69% ポリエステル溶液 (PE-1) の粘度 X より低粘度であった。

- また、実施例 7 で得られたポリオルトエステル溶液は、固形分約 68% であり、  
25 このものにキシレンを加えて固形分 63% にしたときのガードナー粘度は O であって、実施例 7 で原料として使用する固形分 63% アクリル樹脂溶液 (AR-1) の粘度 U<sup>+</sup> より低粘度であった。

水酸基と反応性を有する基を 1 分子中に 2 個以上有する化合物の製造

製造例 3

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部及び3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135℃に保持した。この中に、スチレン720部、2-エチルヘキシルアクリレート720部、グリシジルメタクリレート960部及びアゾビスイソブチロニトリル192部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃で30分間熟成し、次にキシレン168部及びアゾビスイソブチロニトリル12部からなる混合液を1時間かけて滴下し、その後30分間135℃に保持して、不揮発分約63%、ガードナー粘度(20℃) Sのエポキシ基含有アクリル樹脂溶液(B-1)を得た。得られた樹脂(固形分)は、エポキシ当量約370、数平均分子量2,100、重量平均分子量4,900であった。

#### 製造例4

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部及び3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135℃に保持した。この中に、スチレン600部、無水マレイン酸600部、n-ブチルアクリレート1200部及びアゾビスイソブチロニトリル192部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃で30分間熟成し、次にキシレン168部及びアゾビスイソブチロニトリル12部からなる混合液を1時間かけて滴下し、その後30分間135℃に保持して、不揮発分約63%、ガードナー粘度(20℃) R<sup>-</sup>の酸無水基含有アクリル樹脂溶液(B-2)を得た。得られた樹脂(固形分)は、全酸価約266mg KOH/g、半酸価約138mg KOH/g、数平均分子量1,900、重量平均分子量4,800であった。

#### 製造例5

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部及び3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135℃に保持した。この中に、スチレン720部、n-ブチルメタクリレート720部、2-エチルヘキシルアクリレート480部、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン480部及

- びアゾビスイソブチロニトリル 192 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。  
滴下終了後、135℃で 30 分間熟成し、次にキシレン 168 部及びアゾビスイ  
ソブチロニトリル 12 部からなる混合液を 1 時間かけて滴下し、その後 30 分間  
135℃に保持して、不揮発分約 63%、ガードナー粘度 (20℃) W のアル  
5 コキシシリル基含有アクリル樹脂溶液 (B-3) を得た。得られた樹脂 (固形分)  
は、数平均分子量 2,800、重量平均分子量 5,500 であった。

#### 製造例 6

- 攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置  
に、キシレン 983 部及び 3-メトキシブチルアセテート 240 部を仕込み、反  
10 応容器内の窒素置換を行い、加熱して 135℃に保持した。この中に、スチレン  
480 部、無水マレイン酸 480 部、グリシジルメタクリレート 480 部、2-  
エチルヘキシルアクリレート 960 部及びアゾビスイソブチロニトリル 192 部  
からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃で 30 分間熟成  
し、次にキシレン 168 部及びアゾビスイソブチロニトリル 12 部からなる混合  
15 液を 1 時間かけて滴下し、その後 30 分間 135℃に保持して、不揮発分約 63  
%、ガードナー粘度 (20℃) S<sup>+</sup> のエポキシ基と酸無水基とを含有するアクリ  
ル樹脂溶液 (B-4) を得た。得られた樹脂 (固形分) は、エポキシ当量約 71  
0、半酸価約 102 mg KOH/g、数平均分子量 2,200、重量平均分子  
量 4,900 であった。

#### 20 硬化性組成物 I の調製

##### 実施例 13

- 実施例 1 で得たポリオルトエステル 100 部に、デスモデュール N-3300  
(住友バイエルウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリイソシア  
ヌレート体) 191 部及び Nacure 5543 (「ネイキュア 5543」、米  
25 国、キング・インダストリーズ社製、スルホン酸塩系酸触媒溶液、有効成分約 2  
5%) 11.6 部を配合し、均一に混合して硬化性組成物を得た。

##### 実施例 14～34 及び比較例 4～5

実施例 13 において、配合組成を後記表 3 に示すとおりとする以外は実施例 1  
3 と同様に操作を行い各硬化性組成物を得た。

表3における(註)は、それぞれ下記の意味を有する。

(注1) 及び(注2) は、前記のとりの意味を有する。

(注3) サイメル303：三井サイテック(株)製、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分約100%。

5 (注4) サイメル325：三井サイテック(株)製、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分約80%。

(注5) SB-20AH：岡村製油(株)製、エチルーオクタデカン二酸のポリ酸無水物、縮合度約4.1。

上記実施例13～34及び比較例4～5で得られた各硬化性組成物について、  
10 相溶性ならびに硬化塗膜の耐溶剤性及びゲル分率について下記試験方法に基づいて試験を行った。また、実施例13～34及び比較例4～5で得られた各硬化性組成物については、ポットライフについても試験を行った。これらの試験結果を後記表3に示す。更に実施例13～34及び比較例4～5で得られた各硬化性組成物のガードナー粘度も表3に記載する。

#### 15 試験方法

相溶性：各硬化性組成物を試験管に入れ、その外観を目視にて観察し、下記基準にて評価した。

○：曇りがなく透明であり、相溶性良好

△：曇りがあり、相溶性が劣る

20 ×：相分離し、相溶性が著しく劣る。

耐溶剤性：ミガキ冷延鋼板に、硬化性組成物を乾燥膜厚が約30 $\mu$ mとなるように塗布し、140℃で30分間乾燥(但し、実施例30の組成物のみ160℃で30分間乾燥)させた塗膜を、キシレンをしみ込ませた3枚重ねのガーゼにて、塗面に約1kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて約5cmの長さの間を20往復させた後

25 の塗面状態を下記基準により評価した。

○：塗膜に傷、ツヤボケがなく、良好

△：塗膜に傷又はツヤボケが少しあり、少し劣る

×：塗膜が溶解するか、又は塗膜に著しい傷が発生。

ゲル分率：テフロンシートに硬化性組成物を乾燥膜厚が約30 $\mu$ mとなるよう

に塗布し、140℃で30分間乾燥（但し、実施例30の組成物のみ160℃で30分間乾燥）させた塗膜を剥離してフリー塗膜を得た。フリー塗膜をアセトン中にて、還流下で6時間抽出を行い、抽出前後の塗膜重量から次式に従ってゲル分率（％）を求めた。

5                    
$$\text{ゲル分率（％）} = (\text{抽出後の塗膜重量} / \text{抽出前の塗膜重量}) \times 100$$

ポットライフ：硬化性組成物を100℃のガラスビンに入れ、密閉して30℃の暗所に放置し、増粘して流動性のなくなる時間を6時間置きに測定した。

○：24時間経過しても流動性を有する

△：6時間では流動性を有するが、24時間では流動性がない

10                    ×：6時間以内に流動性がなくなる。

15

20

25

表 3

		実 施 例												比 較 例	
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24		
ポリオルト エステル	種 (製造例NO.)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
	量	100	100	100	100	100	131	143	100	100	100	100	100		
プラクセル305 (E1)															100
プラクセル303 (E2)														100	
デスモデュールN3300		191		181	240	191	62	57	127	227	265	191		187	106
リジントリイソシアネート			90										105		
サイメル303 (E3)															
サイメル325 (E4)															
SB-20AH (E5)															
不揮発分 63%の アクリル 樹脂溶液	(B-1)														
	(B-2)														
	(B-3)														
	(B-4)														
Nacure5543		11.6	7.6	11.2	13.6	11.6	6.5	6.3	9.1	13.1	14.6	11.6	8.2	11.5	8.2
2-エチルヘキサン酸鉛															
テトラメチルアンモニウム塩															
試験	ガーダナー粘度(25℃)	V	F	Q	KL	G <sup>-</sup>	Y	T <sup>+</sup>	S	QR	UV	V <sup>+</sup>	C <sup>-</sup>	Z	W
	相 溶 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
結果	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
	ゲル分率 (%)	97	99	96	98	95	95	97	99	99	98	99	98	85	96
	ポットライフ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

表 3 (続き)

		実 施 例											
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34		
ポリオルト エスデル	種 (実施例NO.)	1	3	8	4	1	1	1	7	1	1		
	量	100	100	100	100	100	20	20	143	20	20		
プラクセル305 (註1)													
プラクセル303 (註2)													
デスモデュールN3300						191							
リジントリイソシアネート													
サイメル303 (註3)		67	67	67		20							
サイメル325 (註4)					84								
SB-20AH (註5)									20				
不揮発分 63%の アクリル 樹脂溶液	(B-1)						123						
	(B-2)							123					
	(B-3)									123			
	(B-4)										123		
Nacure5543		6.7	6.7	6.7	6.7	12.4	4	4	4.8	4	4		
2-エチルヘキサン酸鉛							3						
テトラメチルエチルゲル								1.5	1.5		1.5		
試験 結果	相 溶 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	ゲル分率 (%)	99	99	99	99	99	94	95	97	98	99		

## アクリル樹脂溶液の製造

### 製造例 7

- 攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン 983 部、3-メトキシブチルアセテート 240 部を仕込み、反応
- 5 容器内の窒素置換を行い、加熱して 135℃ に保持した。この中に、スチレン 600 部、イソブチルメタクリレート 384 部、2-エチルヘキシルアクリレート 480 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 552 部、プラクセル FM-3X（ダイセル化学社製：80% キシレン溶液）450 部、アクリル酸 24 部及びアゾビスイソブチロニトリル 120 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。
- 10 滴下終了後、135℃ で 30 分間熟成し、次にキシレン 144 部及びアゾビスイソブチロニトリル 24 部からなる混合液を 1 時間かけて滴下し、その後 30 分間 135℃ に保持し、キシレン 144 部で希釈して、不揮発分約 60%、ガードナー粘度（20℃）T のアクリル樹脂溶液（AR-2）を得た。得られた樹脂（固形分）は、水酸基価約 117 mg KOH/g、数平均分子量 3,400、重量平均分子量 7,500 であった。
- 15

### 製造例 8

- 攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン 983 部、3-メトキシブチルアセテート 240 部を仕込み、反応
- 20 容器内の窒素置換を行い、加熱して 135℃ に保持した。この中に、スチレン 240 部、メチルメタクリレート 240 部、n-ブチルメタクリレート 720 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 240 部、グリシジルメタクリレート 960 部及びアゾビスイソブチロニトリル 120 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃ で 30 分間熟成し、次にキシレン 144 部及びアゾビスイソブチロニトリル 24 部からなる混合液を 1 時間かけて滴下し、その後
- 25 30 分間 135℃ に保持し、キシレン 234 部で希釈して、不揮発分約 60%、ガードナー粘度（20℃）RS のアクリル樹脂溶液（AR-3）を得た。得られた樹脂（固形分）は、水酸基価約 43 mg KOH/g、エポキシ当量約 360、数平均分子量約 3,000、重量平均分子量 6,900 であった。

### 製造例 9

- 攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン288部、3-メトキシブチルアセテート432部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135℃に保持した。この中に、スチレン701部、イソブチルメタクリレート463部、イソブチルアクリレート636部、無水マレイン酸600部及び3-メトキシブチルアセテート720部からなる混合物を4時間かけて滴下し、並行してt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノート264部及びキシレン672部からなる混合物を4時間30分かけて滴下し、不揮発分約56%、ガードナー粘度(20℃)STのアクリル樹脂溶液(AR-4)を得た。得られた樹脂(固形分)は、全酸価約270、数平均分子量約1,900、重量平均分子量約4,100であった。

#### ポリエステル溶液の製造

##### 製造例10

- 攪拌機、冷却器、温度制御装置、水分離器、精留塔、窒素導入管及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、ネオペンチルグリコール200部、トリメチロールブ
- 15 ロパン101部、イソフタル酸132部、アジピン酸116部、ヘキサヒドロ無水フタル酸61部及び1,4-シクロヘキサジカルボン酸68部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行った後、昇温を始め170℃から230℃へ3時間かけて縮合水を除きながら一定速度で昇温し、ついで230℃に1時間保持した。その後、キシレン30部を添加し、230℃に保持したまま水分離器により縮合水
- 20 を除きながら、さらに7時間反応を進め、ついで冷却し、キシレン370部を添加して、不揮発分約60%、ガードナー粘度(20℃)Vのポリエステル溶液(PE-2)を得た。得られた樹脂(固形分)は、樹脂酸価約10mg KOH/g、水酸基価約128mg KOH/g、数平均分子量2,300、重量平均分子量12,000であった。

#### 25 ポリオルトエステルの製造

##### 実施例35

攪拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルトギ酸メチル636部、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール960部、ジペンタエリスリトール254部及び90%ギ酸水溶液2部を仕込み、ア

ルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約 85℃に 1 時間保持した。その後、2 時間かけて 190℃まで昇温して 553 部のメタノールを回収し、無色透明で液状のポリオルトエステル (C-5) を得た。得られたポリオルトエステル (C-5) は、ガードナー粘度 Z<sub>4</sub>、重量平均分子量約 2010 であった。

得られたポリオルトエステルは、無色透明で液状のポリオルトエステルであり、実質的に固形分約 100% であった。

#### 硬化性組成物 I I の調製

##### 実施例 36

10 製造例 7 で得た 60% アクリル樹脂溶液 (AR-2) 16.7 部に、デスモデュール N-3300 (住友バイエルウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリイソシアヌレート体) 9.9 部、実施例 1 で得たポリオルトエステル 3.0 部、キシレン 4.0 部、3-メトキシブチルアセテート 0.7 部及び Nacure 5543 (「ネイキュア 5543」、米国、キング・インダストリイズ社製、  
15 スルホン酸系酸触媒溶液、有効成分約 25%) 0.9 部を配合し、均一に混合して不揮発分 65% の硬化性組成物を得た。

##### 実施例 37~46 及び比較例 6~10

実施例 36 において、配合組成を後記表 4 に示すとおりとする以外は実施例 36 と同様に操作を行い各硬化性組成物を得た。実施例 46 及び比較例 10 で得られた硬化性組成物は不揮発分 60% であり、実施例 37~45 及び比較例 6~9  
20 で得られた各硬化性組成物はいずれも不揮発分 65% であった。

表 4 における (註) は、下記の意味を有する。

(注 6) サイメル 303 : 三井サイテック (株) 製、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分約 100%。

25 上記実施例 36~46 及び比較例 6~10 で得られた各硬化性組成物について、硬化塗膜のゲル分率、塗膜硬度及び耐溶剤性について下記試験方法に基づいて試験を行った。これらの試験結果を後記表 4 に示す。更に実施例 36~46 及び比較例 6~10 で得られた各硬化性組成物のガードナー粘度も表 4 に記載する。また、各硬化性組成物は、いずれも、相溶性、基材への濡れ性が良好であった。

## 試験方法

- 5 ~~ゲル分率：アブロンシートに硬化性組成物を乾燥膜厚が約30 $\mu$ mとなるよう~~  
に塗布し、140℃で30分間乾燥させた塗膜を剥離してフリー塗膜を得た。フ  
リー塗膜をアセトン中にて、還流下で6時間抽出を行い、抽出前後の塗膜重量か  
ら次式に従ってゲル分率(%)を求めた。

$$\text{ゲル分率}(\%) = (\text{抽出後の塗膜重量} / \text{抽出前の塗膜重量}) \times 100$$

- 塗膜硬度：ミガキ冷延鋼板に、硬化性組成物を乾燥膜厚が約30 $\mu$ mとなるよ  
うに塗布し、140℃で30分間乾燥させた塗膜について、20℃において、微  
小硬度計（松沢精機社製の製品「DMH-2型」）にて荷重25g、荷重負荷時  
10 間20秒の条件にてヌープ硬度を測定した。値が大きいほど硬度が高くなる。

耐溶剤性：ミガキ冷延鋼板に、硬化性組成物を乾燥膜厚が約30 $\mu$ mとなるよ  
うに塗布し、140℃で30分間乾燥させた塗膜を、キシレンをしみ込ませた3  
枚重ねのガーゼにて、塗面に約1kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて約5cmの長さの  
間を20往復させた後の塗面状態を下記基準により評価した。

- 15 ○：塗膜に傷、ツヤボケがなく、良好  
△：塗膜に傷又はツヤボケが少しあり、少し劣る  
×：塗膜が溶解するか、又は塗膜に著しい傷が発生。

20

25

5

10

15

表 4

20

25

		実 施 例															比 較 例				
		36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	6	7	8	9	10				
基 体 ポリマー	アクリル樹脂溶液AR-2	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7													
	アクリル樹脂溶液AR-3											16.7					16.7				
	ポリエステル溶液PE-2								16.7	16.7	16.7						16.7				
硬化剤	デスモデュールN-3300	9.9	9.5	8.7	9.2	9.7			10.3				4.1		16.7	16.7					
	サイメル303 (注6)						4	4		4	4					4.5					
	アクリル樹脂溶液AR-4											16.7									
ポリ オルト エステル	実施例 1	3					3		3	3		3					16.7				
	実施例 3		3					3													
	実施例 4			2							3										
	実施例 8				4																
	実施例 35					3															
溶 剤	キシレン	4.0	3.8	3.1	4.2	3.9	1.5	1.5	1.9	1.8	1.8	1.0	0.2	0.2	0.5	0.2					
	3-メトキシブチル アセテート	0.7	0.7	0.5	0.7	0.7	0.3	0.3													
	Nacure 5543	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.7	0.7	0.9	0.7	0.7	0.9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8				
溶 媒	ドデシルトリブチルア ンモニウムブロマイド											0.2					0.2				
	不揮発分 (%)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	60	65	65	65	65	60				
試験結果	粘 度	DE	CD	E-	C	G-	F	E	I-	MN	JK	P	PQ	K-	V+	U-	Q				
	ゲル分率 (%)	99	99	99	99	99	98	98	99	97	98	97	99	98	99	98	98				
	塗膜硬度(スラブ硬度)	10	10	11	8	12	13	14	11	13	14	8	9	13	10	12	6				
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				

実施例 3 6 と比較例 6、実施例 4 1 と比較例 7、実施例 4 3 と比較例 8、実施例 4 4 と比較例 9、~~実施例 4 6 と比較例 1 0 のそれぞれを比較してみると、い~~  
ずれにおいてもポリオルトエステルの添加により、硬化性や硬度を低下させることなく、同等の不揮発分、溶剤組成において硬化性組成物が低粘度化していることが判る。

以上のことから、本発明による硬化性組成物 I I は、ポリオルトエステルを添加することにより、塗膜性能等を低下させることなく低粘度化が達成できるので、特にハイソリッド塗料用のバインダーとして有用である。

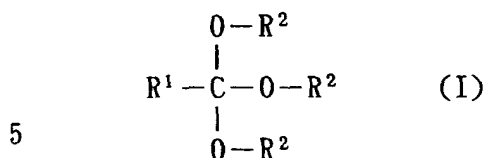
#### 産業上の利用可能性

- 10 本発明のポリオルトエステルは、水酸基含有化合物の水酸基部分にオルトエステル構造を導入したものであり、分子設計の自由度が高く、種々の分野への応用が可能であり、工業的に極めて有用なものである。本発明のポリオルトエステルは、ゲル化や著しい粘度上昇を伴うことなく製造することが可能であり、低粘度で分子量制御を容易に行うことができる。また、本発明のポリオルトエステルは、  
15 縮合により生成するアルコールを留去できる通常のポリエステル樹脂製造装置と同様の装置にて製造することができるので、別段特殊な装置は必要なく、容易に製造できる点からも工業的に有用なものである。

- 本発明の硬化性組成物は、ポリオルトエステルと硬化剤を含有する組成物であり、ポリオルトエステルは、上記のとおり、水酸基含有化合物の水酸基部分にオルトエステル構造を導入したものであり、設計の自由度が高く、種々の分野への  
20 応用が可能であり、工業的に極めて有用なものである。また、本発明の硬化性組成物 I は、水酸基含有化合物における水酸基がオルトエステルによってブロック化されているため、水酸基に起因する問題、例えば、硬化性組成物の高粘度化の問題がなく、高固形分化が可能であり、相溶性、基材への濡れ性、貯蔵安定性に  
25 優れている。

## 請 求 の 範 囲

## 1. (a) 下記式 (I)



5

式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個の $\text{R}^2$ は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、

で示されるオルトエステル、

10 (b)  $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び

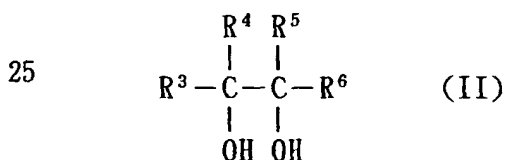
(c) 1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する上記(b)以外の水酸基含有化合物、

を反応させてなることを特徴とするポリオルトエステル。

15 2. オルトエステル(a)が、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルトギ酸プロピル、オルトギ酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルトプロピオン酸メチル、オルトプロピオン酸エチル、オルト酪酸メチル及びオルト酪酸エチルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル。

20 3. オルトエステル(a)が、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル及びオルト酢酸エチルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル。

4. グリコール化合物(b)が、下記式(II)

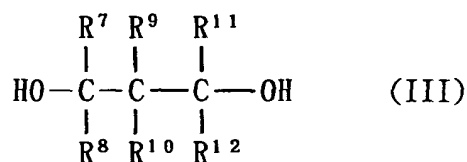


25

式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフ

フェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ で表される基の炭素原子数の合計は0～24の範囲内にあり、また $R^4$ 及び $R^5$ はこれらが直接結合する炭素原子と一緒になって環状構造を形成していてもよい、

5      で示される $\alpha$ -グリコール及び下記式 (III)



10      式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ で表される基の炭素原子数の合計は0～24の範囲内にあり、また $R^7$ 及び $R^9$ 、又は  
15       $R^7$ 、 $R^9$ 及び $R^{11}$ は、これらが直接結合する炭素原子と一緒になって環状構造を形成していてもよい、

で示される $\beta$ -グリコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物である請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル。

5.  $\alpha$ -グリコールが、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、  
20      1, 2-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 2-ヘキサジオール、1, 2-ジヒドロキシシクロヘキサン、ピナコール、長鎖アルキルモノエポキシドの加水分解物、グリセリンモノアセテート ( $\alpha$ 体)、グリセリンモノステアレート ( $\alpha$ 体)、3-エトキシプロパン-1, 2-ジオール及び3-フェ  
25      ノキシプロパン-1, 2-ジオールよりなる群から選ばれる請求の範囲第4項に記載のポリオルトエステル。

6.  $\beta$ -グリコールが、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオー

ル、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-フェノキシプロ  
パン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-フェニルプロパン-1, 3-ジオー  
ル、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジメチロー  
ルプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、2-エチル-1, 3-オクタジオー  
5 ル、1, 3-ジヒドロキシシクロヘキサン、グリセリンモノアセテート ( $\beta$ 体)  
及びグリセリンモノステアレート ( $\beta$ 体) よりなる群から選ばれる請求の範囲第  
4項に記載のポリオルトエステル。

7. グリコール化合物 (b) が、エチレングリコール、1, 2-プロピレング  
リコール、1, 2-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチルー  
10 1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチ  
ル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2-  
ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペ  
ンタンジオール及び2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールよりな  
る群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求の範囲第1項に記載のポリ  
15 オルトエステル。

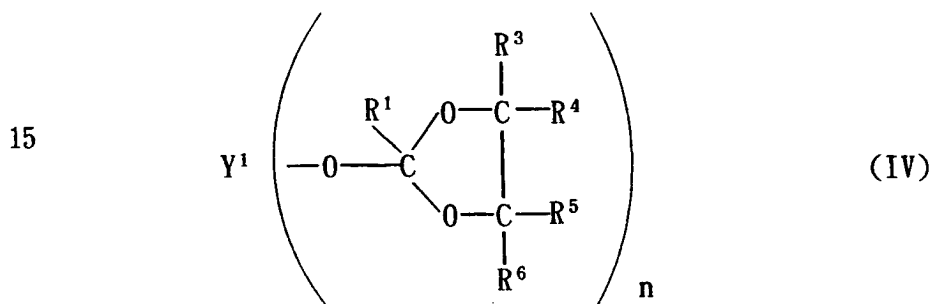
8. 水酸基含有化合物 (c) が、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジヒドロ  
キシシクロヘキサン、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、  
2, 5-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-  
ジメチロールシクロヘキサン、トリシクロデカンジメタノール、2, 2-ジメチ  
20 ル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネー  
ト、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)-  
2, 2-プロパン、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)メタン、3, 9-ビス(1,  
1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピ  
ロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テ  
25 トラ以上のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレン  
グリコール、テトラ以上のポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドとプロ  
ピレンオキサイドとを共重合してなる両末端に水酸基を有する共重合体、ポリ  
カプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、ジエポキシドのカルボ  
ン酸付加物、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール

ル、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニット、トリメチロールエタ  
 シ、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリス（２－ヒドロ  
 キシエチル）イソシアヌレート、グルコン酸及び３個以上の水酸基を含有するポ  
 リマーよりなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物である請求の範囲第１項  
 ５ に記載のポリオルトエステル。

９．水酸基含有化合物（ｃ）が、分子量が９０～１００，０００の範囲内にあ  
 り、かつ水酸基価が２０～１，８５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内にあるものである  
 請求の範囲第１項に記載のポリオルトエステル。

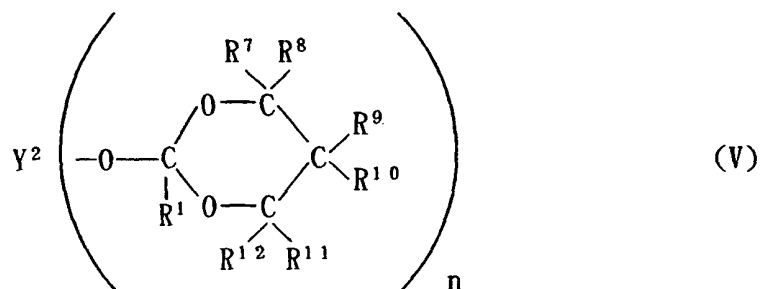
１０．水酸基含有化合物（ｃ）中の水酸基が、オルトエステル（ａ）とグリコ  
 ール化合物（ｂ）で構成される５員環又は６員環のオルトエステルによってブロッ  
 クされてなる請求の範囲第１項に記載のポリオルトエステル。

１１．下記式（ＩＶ）



20 式中、 $Y^1$ は１分子中に２～６個の水酸基を有する化合物から該２～６個の  
 水酸基を除いた２～６価の残基を表し、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は請求  
 の範囲第１項及び第４項で定義したとおりであり、 $n$ は２～６の整数を表す、  
 又は下記式（Ｖ）

25



5

10

式中、 $Y^2$ は1分子中に2～6個の水酸基を有する化合物から該2～6個の水酸基を除いた2～6価の残基を表し、 $R^1$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は請求の範囲第1項及び第4項で定義したとおりであり、 $n$ は2～6の整数を表す、

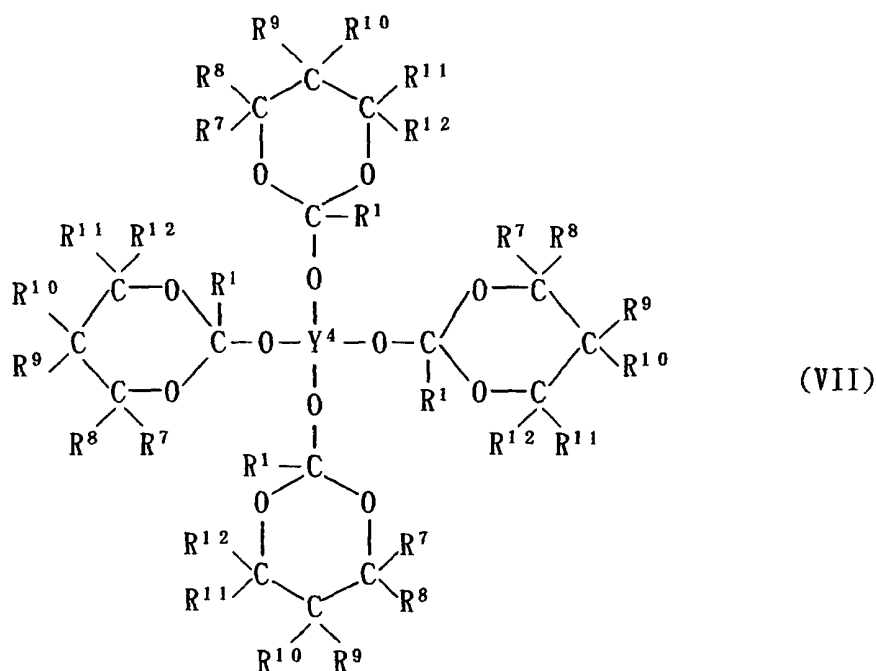
で示される構造を有するものである請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル。

## 12. 下記式(VII)

15

20

25



式中、 $Y^4$ は1分子中に4個の水酸基を有する化合物から該4個の水酸基を除いた残基を表し、 $R^1$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は請求の範囲第1項及び第4項で定義したとおりである、

で示される構造を有するものである請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル。

13. 請求の範囲第1項に記載のオルトエステル(a)とグリコール化合物(b)と水酸基含有化合物(c)を、酸触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とするポリオルトエステルの製造方法。
14. 水酸基含有化合物(c)中の水酸基1当量に対して、オルトエステル(a)を0.05~5モルの範囲内、及びグリコール化合物(b)を0.05~5モルの範囲内の割合で反応させる請求の範囲第13項に記載の方法。
15. (A) 請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステルと、  
10 (B) 水酸基と反応性を有する基をもつ硬化剤を含有することを特徴とする硬化性組成物。
16. 硬化剤(B)が、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物及び2個以上のカルボン酸無水基を有する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物又は樹脂である請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。
17. 硬化剤(B)が、ポリイソシアネート化合物及びアミノ樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物又は樹脂である請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。
18. ポリオルトエステル(A)と硬化剤(B)を、(A)/(B)の固形分  
20 重量比で95/5~20/80の範囲内で含有する請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。
19. 酸触媒をさらに含有する請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。
20. 酸触媒がスルホン酸化合物、スルホン酸化合物の中和物、有機リン酸系化合物及び有機リン酸系化合物の中和物よりなる群から選ばれる少なくとも1種  
25 の化合物である請求の範囲第19項に記載の硬化性組成物。
21. 塗料組成物、接着剤又はインキの形態にある請求の範囲第15項記載の硬化性組成物。
22. (1) 下記硬化剤(2)と反応性を有する基体ポリマー、  
(2) 水酸基と反応性を有する基をもち且つ基体ポリマー(1)と反応

性を有する硬化剤、

及び

(3) 請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステルを含有することを特徴とする硬化性組成物。

- 5     23. 基体ポリマー(1)が、20～300mg KOH/gの範囲内の水酸基価及び1,000～30,000の範囲内数平均分子量を有する水酸基含有ポリマーである請求の範囲第22項に記載の硬化性組成物。

24. 基体ポリマー(1)が、水酸基含有アクリル樹脂及び水酸基含有ポリエステル樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種のポリマーである請求の範囲  
10 第22項に記載の硬化性組成物。

25. 硬化剤(2)が、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物及び2個以上のカルボン酸無水基を有する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求の範囲第22項に記載の硬化性組成物。

- 15     26. 硬化剤(2)が、ポリイソシアネート化合物及びアミノ樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物又は樹脂である請求の範囲第22項に記載の硬化性組成物。

27. 基体ポリマー(1)、硬化剤(2)及びポリオルトエステル(3)を、(1)、(2)及び(3)成分の固形分合計100重量部に基いて、(1)成分  
20 20～89重量部、(2)成分5～70重量部、及び(3)成分1～40重量部の範囲内で含有する請求の範囲第22項に記載の硬化性組成物。

28. 酸触媒をさらに含有する請求の範囲第22項に記載の硬化性組成物。

29. 酸触媒がスルホン酸化合物、スルホン酸化合物の中和物、有機リン酸系化合物及び有機リン酸系化合物の中和物よりなる群から選ばれる少なくとも1種  
25 の化合物である請求の範囲第22項に記載の硬化性組成物。

30. 塗料組成物、接着剤又はインキの形態にある請求の範囲第22項に記載の硬化性組成物。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06220

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C07D317/34, C07D319/06, C09D11/10, C09D167/00, C09J167/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07D317/00-72, C07D319/00-24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Narain, R. P. & Kaur. A. J., Indian J. Chem., 17B(1979), 189-191	11-14
A	WO, 91/3510, A1 (PHARMACEUTICAL DELIVERY SYSTEMS, INC.), 21 March, 1991 (21.03.91) & US, 5030457, A & JP, 5-502465, A	11-14
A	EP, 866065, A1 (HUELS AKTIENGESELLSCHAFT), 23 September, 1998 (23.09.98) & DE, 19711758, A & JP, 10-306090, A & US, 5932747, A	11-14
PA	JP, 2000-144040, A (KANSAI PAINT CO., LTD.), 25 May, 2000 (25.05.00) (Family: none)	11-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 December, 2000 (05.12.00)Date of mailing of the international search report  
19 December, 2000 (19.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06220

**B x I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 1-10, 15-30  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
Claim 1 is not considered to contain a clear statement so that a definite chemical structure of the claimed compound can be understood. For the same reason, it is not considered that the compounds and compositions containing that compound which are disclosed in claims 2-10 and 15-30, in which claim 1 is referred to, are clear.
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int CL.<sup>7</sup> C07D317/34, C07D319/06, C09D11/10, C09D167/00, C09J167/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int CL.<sup>7</sup> C07D317/00-72, C07D319/00-24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Narain, R. P. & Kaur, A. J., Indian J. Chem., 17B (1979), 189-191	11-14
A	WO, 91/3510, A1 (PHARMACEUTICAL DELIVERY SYSTEMS, INC.) 21. 3月. 1991 (21. 03. 91) &US, 5030457, A &JP, 5-502465, A	11-14
A	EP, 866065, A1 (HUELS AKTIENGESELLSCHAFT) 23. 9月. 1998 (23. 09. 98) &DE, 19711758, A &JP, 10-306090, A &US, 5932747, A	11-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 12. 00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大宅 郁治

4P

9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP, 2000-144040, A (関西ペイント株式会社) 25. 5月. 2000 (25. 05. 00) ファミリーなし	11-14

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1-10, 15-30 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、  
請求項1は、係る化合物の化学構造を具体的に把握できるほどに明確に記載されているとは認められない。そして、請求項1を引用している請求項2-10, 15-30に記載されている化合物、及び該化合物を含有する組成物についても同様の理由から明確なものとは認められない。
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。



1  
2  
3

4  
5  
6



PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 17 May 2001 (17.05.01)	
<b>International application No.</b> PCT/JP00/06220	<b>Applicant's or agent's file reference</b> K-230Kanze
<b>International filing date (day/month/year)</b> 12 September 2000 (12.09.00)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 17 September 1999 (17.09.99)
<b>Applicant</b> ISAKA, Hisashi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 22 March 2001 (22.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

\_\_\_\_\_

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ODAJIMA, Heikichi  
Odajima Patent Office  
Nippon Jitensha Bldg.  
9-15, Akasaka 1-chome  
Minato-ku  
Tokyo 107-0052  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 01 mars 2002 (01.03.02)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference K-230Kanpe	
International application No. PCT/JP00/06220	International filing date (day/month/year) 12 septembre 2000 (12.09.00)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant      ☒ the inventor      ☐ the agent      ☐ the common representative

## Name and Address

HONMA, Hiroyuki  
Kansai Paint Co., Ltd.  
Hiratsuka-ryo  
13-2, Higashiyawata 4-chome  
Hiratsuka-shi, Kanagawa 254-0016  
Japan

## State of Nationality

JP

## State of Residence

JP

## Telephone No.

## Facsimile No.

## Teleprinter No.

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person      ☐ the name      ☒ the address      ☐ the nationality      ☐ the residence

## Name and Address

HONMA, Hiroyuki  
Kansai Paint Co., Ltd.  
Hiratsuka-ryo  
13-12, Higashiyawata 4-chome  
Hiratsuka-shi, Kanagawa 254-0016  
Japan

## State of Nationality

JP

## State of Residence

JP

## Telephone No.

## Facsimile No.

## Teleprinter No.

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

## Authorized officer

Shinji IGARASHI

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

---